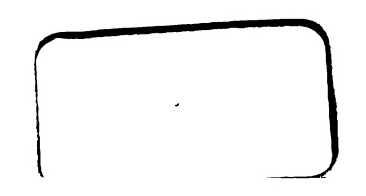
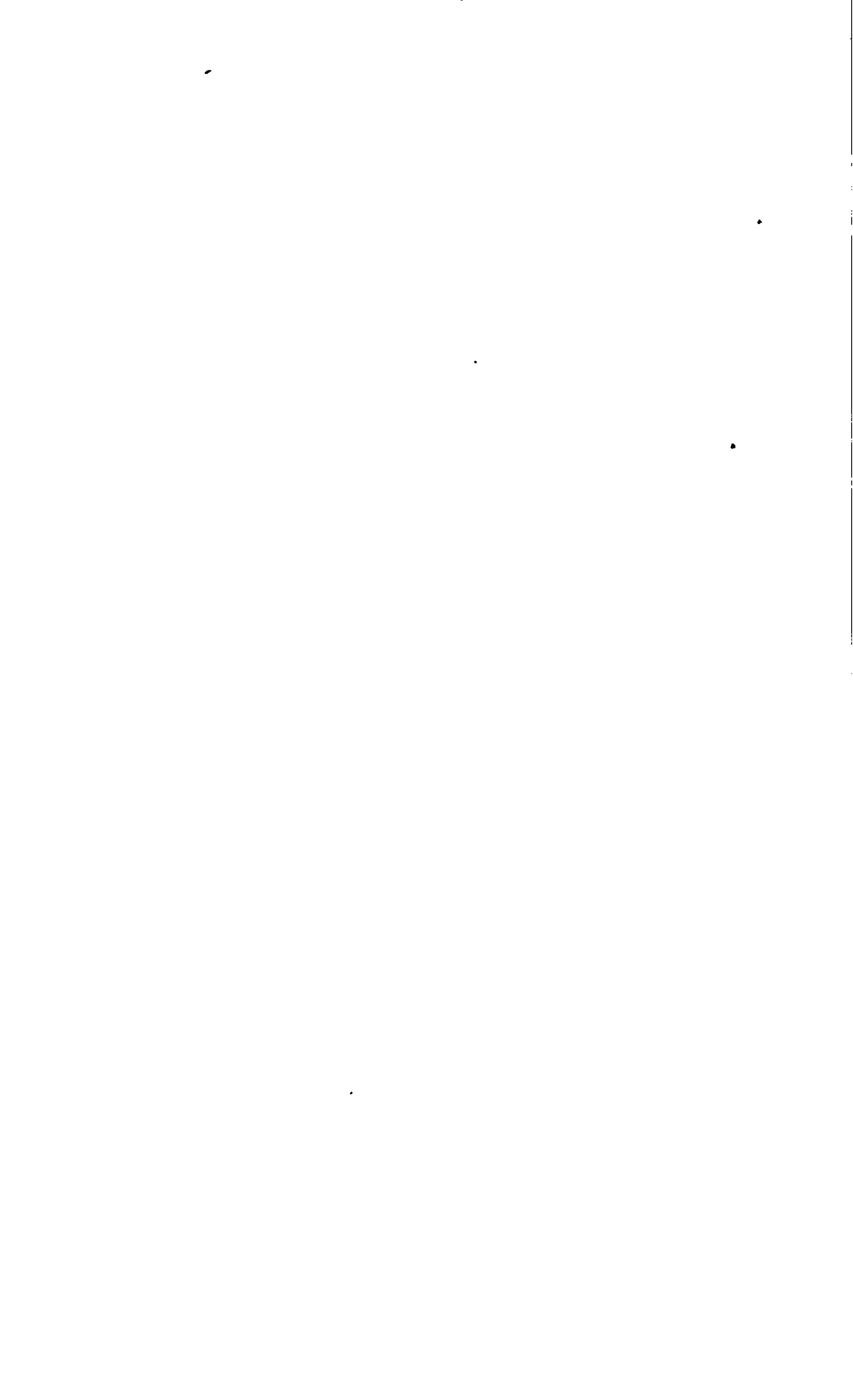



SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868





Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

Chemie und Mineralogie;

von

Jacob Berzelius.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften
den 31. März 1843.

Dreiundzwanzigster Jahrgang.

Tübingen,
Laupp'sche Buchhandlung.
1844.

Inhalt.

Unorganische Chemie.

Mineralogie.

Pflanzenchemie.

Thierchemie.

Unorganische Chemie.

Physikalisch-chemische Verhältnisse.

Kopp*) hat eine Fortsetzung seiner Untersuchungen über die specifischen Volumina der Körper mitgetheilt. Ihr hauptsächlichster Zweck ist, den Einfluss darzulegen, welchen die Wärme dabei ausübt.

Specifische Volumina.

Seine erste Betrachtung darüber betrifft den Umstand, dass bei Körpern, die sich in Gasform vereinigen, ohne dass nachher das Gas der Verbindung ein geringeres Volum als das der Bestandtheile einnimmt, bei denen also, so lange sie Gasform haben, keine Condensation stattfindet, ihr Volum, wenn sie bis zur flüssigen oder festen Form abgekühlt worden sind, verglichen mit dem der Bestandtheile bei einerlei Form und Temperatur, ein geringeres specifisches Volum ausweist, als wie aus der Zusammenlegung der Bestandtheile folgt. Dadurch ist er zu dem Resultat gekommen, dass diese Abweichung verschwindet, wenn man das Volum der Verbindung vergleicht mit dem der Bestandtheile,

*) Poggend. Ann. LVI, 371.

entweder bei dem Siedepunkte eines jeden derselben oder bei einer gleichen Anzahl von Graden darunter, d. h. bei den ungleichen Temperaturen, in welchen jeder Bestandtheil einerlei Tension besitzt und in welchen das Gas derselben eine Quecksilbersäule von gleicher Höhe trägt. Er nennt sie deshalb *correspondirende Temperaturen.*

Zur Unterstützung dieser Ansicht führt er als Beispiel den Alkohol an. Einige Chemiker stellen sich vor, dass der Alkohol aus 1 Atom Aether und 1 Atom Wasser zusammengesetzt und also Aetherhydrat sei. Das specif. Gewicht des Alkohols in Gasform ist so beschaffen, dass wenn sich 1 Volum Aethergas und 1 Vol. Wassergas zu 2 Volumen vereinigt haben, so besitzt diese Verbindung das specif. Gewicht des Alkoholgases. Aber werden diese specifischen Volumina nun in flüssiger Gestalt verglichen, z. B. bei + 12°,5, so erhält man:

Volum des Aethers — = 643,4
Volum des Wassers — = 112,5
755,9.

Das specifische Volum des Alkohols ist bei + 17°,8 nur 729,9 und es muss also bei + 12°,5 noch geringer sein. Vergleicht man sie dagegen bei den Siedepunkten dieser Flüssigkeiten, für den Aether = + 35°,7, für das Wasser = + 100°, und für den Alkohol = + 78°,4, so erhält man das Volum des

Aethers = 668
Wassers = 117
zusammen = 785,

und das des Alkohols = 782, eine Abweichung,

die wohl der Unmöglichkeit zugeschrieben werden kann, diese Bestimmungen absolut richtig zu machen.

Diese Beobachtung ist für die Lehre von den specifischen Volumen der Körper von grosser Wichtigkeit. Es ist klar, dass wenn die Cohaesionskraft zwischen ungleichen Materien ungleich stark ist und der Einfluss der Wärme in einer dieser Kraft entgegengesetzten Richtung wirkt, so kann das Resultat der entgegengesetzten Wirkung dieser einander widerstrebenden Kräfte nicht dasselbe bei gleichen Temperaturen sein, sondern man muss für jeden Körper seinen Ausgangspunkt von derjenigen Temperatur nehmen, in welcher das Resultat gleich ist, d. h. bei welcher der feste Körper in den flüssigen und der flüssige in Gas übergeht, da man anzunehmen berechtigt ist, dass bei einer gleichen Anzahl von Graden unter derselben die wechselseitige Wirkung der einander entgegengesetzten Kräfte einen proportionalen Widerstand der Cohaesionskraft gegen die Wärme ausweise.

Dies kann also eine wichtige Berichtigung werden, wenn man die Volumina der einfachen Körper mit einander, oder die der zusammengesetzten Körper unter sich vergleicht. Aber es kann niemals dahin führen, wie das hier angeführte Beispiel auszuweisen scheint, dass die Summe der Volumina der Bestandtheile unverändert in einem zusammengesetzten Körper enthalten sei. Dies ist auch wohl nicht Kopp's Meinung gewesen, wiewohl das angeführte Beispiel darauf hinzudeuten scheint.

Ich will daher diesen Gegenstand in eine ge-

nauere Betrachtung ziehen. Wenn sich die Atome eines und desselben Grundstoffs zu einem festen oder flüssigen Körper vereinigen, so geschieht dies durch die Cohaesionskraft, wobei aber die Gegenwart einer grösseren oder geringeren Quantität von Wärme bestimmbar den Abstand verändert, in welchem sich die Atome durch die Cohaesionskraft einander nähern können. Dazu kommt noch, dass die Cohaesionskraft bei demselben Grundstoffe im ungleichen allotropischen Zustande einen ungleichen Einfluss ausübt, wie wir z. B. bei dem Diamant und Graphit sehen.

Die Kraft dagegen, durch welche zwei Körper chemisch vereinigt werden, ist von anderer Art, und diese Vereinigung geschieht auch unter anderen Umständen, so dass der Zusammenhang zwischen den ungleichartigen Atomen in einen zusammengesetzten Körper eine andere Ursache hat, wie der zwischen den gleichartigen Atomen eines einfachen, oder eines zusammengesetzten Körpers. Die Wärme wirkt nicht darauf, oder wenn sie Wirkungen darauf ausübt, so sind diese keine progressive, sondern sie geschehen in bestimmten Temperaturen auf ein Mal, und sie bestehen, wie wir glauben, in der Hervorbringung oder in der Aufhebung des elektrochemischen Gegensatzes zwischen den Bestandtheilen, der die Grundursache der Vereinigung ist. Es ist klar, dass die Veränderung im specifischen Volum, welche hierdurch entstehen kann, nichts mit der zu thun hat, welche die Folge einer grösseren oder geringeren Cohaesionskraft zwischen gleichartigen Atomen ist, und für welche das hier von Kopp beobachtete Verhalten eigentlich gilt.

Was das hier angeführte Beispiel vom Alkohol anbetrifft, so zeigt es sich leicht, dass es nicht dazu angewandt werden kann, um dieses Verhalten auch auf die chemische Vereinigung auszudehnen. Die Meinungen über die Zusammensetzung des Alkohols sind getheilt. Mehrere Chemiker betrachten ihn freilich noch als Aetherhydrat, aber die Gründe gegen diese Ansicht sind so überwiegend, dass sich dieselbe schwerlich wird behaupten können. Von diesen Gründen will ich nur den einzigen erwähnen, dass der Alkohol nicht durch Körper, welche das grösste Vereinigungsstreben zu Wasser besitzen, nämlich durch Baryterde, Kalkerde, u. s. w., des Wassers beraubt und dadurch in Aether verwandelt werden kann, und dass der letztere sich in Wasser auflöst, ohne sich wieder in Alkohol zu verwandeln. Es ist also klar, dass der Alkohol nicht Aether + Wasser ist. Das Resultat von Kopp's Untersuchung, dass nämlich das specifische Volum des Alkohols mit dem gleich ist, welches durch die Vereinigung mit Wasser und Aether zu gleichen Volumen ohne Contraction entstehen würde, ist dessen ungeachtet leicht begreiflich dadurch, dass die durch die chemische Vereinigung der Bestandtheile entstandene Condensation um so viel grösser in dem Alkohol, als in dem Aether, und um so viel geringer als in dem Wasser ist, dass sie in der Mitte zwischen beiden liegt. Kopp's Untersuchung kann also ein richtiges Resultat gegeben haben, ohne dass jedoch daraus folgt, dass die Temperatur einen Einfluss auf die Veränderung im specifischen Volum ausübt, welche durch eine chemische Vereinigung der Grundstoffe entsteht.

Er hat ferner gezeigt, dass die kleinen Unterschiede, welche zwischen den specifischen Volumen des Chlors, Broms und Jods stattfinden, ganz verschwinden, wenn man sie bei correspondirenden Temperaturen vergleicht.

Wendet man dies auf Metalle in der Art an, dass die correspondirenden Temperaturen zu einer gleichen Anzahl von Graden unter den Schmelzpunkten derselben reducirt werden, so ergibt es sich, dass diejenigen Metalle, deren specifische Volumina, so wie sie nach der bisher angewandten Methode bestimmt worden sind, einander nahe kommen, sich noch mehr nähern, wenn man sie bei correspondirenden Temperaturen vergleicht, so dass man sie mit aller Sicherheit für vollkommen gleich annehmen kann, und dass eine Abweichung nur von der Unsicherheit in den genauen Gradzahlen der Schmelzpunkte derselben herrühren kann.

Als Beispiele davon hat er das Eisen und Kupfer, so wie Platin und Palladium aufgestellt. Aus diesem Umstande folgt auch, dass sich diese Metalle durch einen gleichen Zufluss von Wärme ungleich ausdehnen müssen, und er hat durch factische Beweise darzulegen gesucht, dass die Grösse der beobachteten Ausdehnung derselben durch Wärme für eine bestimmte Anzahl von Thermometergraden mit der Berechnung nach dem vorhin angeführten Verhalten übereinstimmt.

Hierdurch wird er ferner zu dem Schluss geführt, dass die Metalle, welche ungleiches specifisches Volum besitzen, dasselbe auch in derselben Proportion ungleich bei verschiedenen correspondirenden Temperaturen haben müssen, wo-

für er den Beweis von solchen Metallen hernimmt, deren Ausdehnung in der Wärme durch Versuche einigermassen nahe bestimmt worden ist, z. B. Zinn, Wismuth, Blei, Zink, Gold, Silber, Platin und Palladium, von denen die Resultate der Berechnung tabellarisch aufgestellt worden sind.

Das Gesetz für diese Verhältnisse kann in Folgendem zusammengefasst werden: die specifischen Volumina der einfachen Körper (oder die einfachen Multipla oder Submultipla derselben) nehmen bei gleicher Erwärmung gleich zu, wenn man von derselben Temperatur ausgeht, und wenn die Schmelzpunkte derselben gleich oder fast gleich sind; sind aber die letzteren ungleich, so zeigt der Körper, dessen Schmelzpunkt am niedrigsten ist, eine grössere Zunahme in seinem specifischen Volum.

Zusammenhang zwischen Krystallform und Bestandtheilen.

Hankel*) hat folgendes recht interessantes Beispiel für die Abhängigkeit der Krystallform von den Bestandtheilen dargelegt, welches, ungeachtet es einzig in seiner Art ist und nicht zu allgemeinen Schlüssen führt, doch alle Aufmerksamkeit verdient. Metallisches Eisen und arsenige Säure schiessen beide in den Formen des tesseralen Systems an, d. h. in Würfeln und Octaëdern.

Metallisches Arsenik und Eisenoxyd krystallisiren in Rhomboëdern, deren entsprechende Winkel auf das Genaueste übereinstimmen, so dass die Abweichung von der Schwierigkeit herrühren kann, genügend scharfe Winkelbestimmungen zu machen. Eisenoxyd und arsenige Säure bestehen

*) Poggend. Ann. V, 479.

beide aus 2 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff. In dem einen Falle bekommt man also durch Addition von 3 Atomen Sauerstoff zu 2 Atomen Eisen dieselbe Krystallform, welche entsteht, wenn man in dem anderen Falle 3 Atome Sauerstoff von 2 Atomen Arsenik wegnimmt.

Versuche, welche die Atomtheorie betreffen.

Th. Scheerer*) hat im Sinne der Atomtheorie einige theoretische Untersuchungen mitgetheilt, angestellt in der Absicht, um dadurch zu einer Erklärung des Phänomens zu gelangen, dass ein zusammengesetzter Körper, wenn er aus einer isomerischen Modification in eine andere übergeht, sein specif. Gewicht verändert. Er geht von der Annahme aus, dass die Atome eine sphärische Gestalt haben und gleich gross sind. Wird dann eine Sphäre mit 6 anderen zusammengelegt, so nimmt diese Art der Zusammenlegung das grösste Volum ein, aber dagegen das geringste Volum, wenn jene mit 12 anderen zusammengelegt wird. Zwischen diese beiden Extreme fällt eine Sphäre mit 8 und mit 10 anderen von ungleichen Volumen, aber immer in einem bestimmten Sprung von dem einen zu dem anderen. Diese Sprünge hat er für die angeführten 4 Fälle berechnet zu:

$$\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 : & \frac{1}{2}\sqrt{3} : & \frac{3}{4} & : \frac{2}{3}\sqrt{2} \end{array}$$

oder 1 : 0,806 : 0,750 : 0,705,

was in specifische Gewichte verwandelt gibt:

1 : 1,155 : 1,333 : 1,418.

Bei den Versuchen, mit diesen relativen Gewichten die ungleichen specifischen Gewichte des

*) Nyt Magazin for Naturvidenskaberne, III, 319.

Kohlenstoffs im Diamant und im Graphit, des Anatas und des Rutils, des Kalkspaths und des Arragonits, des gelben und weissen Schwefelkieses, so wie des Granats und des Idokras, welche sämmtlich denselben Körper in ungleichen Modificationen enthalten, zu vergleichen, zeigte es sich, dass sie niemals so frei von fremder Einmengung vorkommen, dass man unter so vielen Exemplaren, die gewogen wurden, bestimmen konnte, welches dem Normalgewicht der reinen Verbindung am nächsten kam, und daher konnte man auch nicht weiter gelangen als zu erkennen, dass die eine Modification ein bestimmtes höheres specifisches Gewicht hat wie die andere, ohne dass sich die Grösse des Unterschieds genau bestimmen lässt. Scheerer hat sich daher des Cerins, Allanits und des Gadolinits bedient, welche Mineralien er mit besonderer Genauigkeit studirt hat (Jahresb. 1842. S. 204), und welche auf künstlichem Wege aus der einen Modification in die andere übergeführt werden können.

Die Berechnungen, welche er darüber angestellt hat, führen ihn zu dem Resultat, dass die Atome in dem Allanit von Jotunfjeld nach der dritten, und die in dem Allanit von Snarum nach der vierten Haupt-Atomgruppe angeordnet sind, in welche letztere auch der erstere durch Erhitzung übergeht. Dasselbe ist auch der Fall mit dem Gadolinit, wenn er im Glühen von dem bekannten Licht-Phänomen durchfahren und dabei gelb wird, womit dessen vermehrtes specifisches Gewicht in Uebereinstimmung mit dem oben angeführten Verhältnisse wohl übereinstimmt.

Relativer mittlerer Abstand der Atome.

A. Karsten und J. Brunnow *) haben einen Versuch gemacht, aus dem Atomgewicht, dem specif. Gewicht, aus der Masse und aus dem Volum gasförmiger Körper den mittleren Abstand zwischen den Mittelpunkten der Atome zu berechnen. Ich halte es für überflüssig, etwas von ihren Zahlenresultaten anzuführen.

Sind die Atomgewichte der Grundstoffe gerade Multipla von dem Aequivalent-Gewicht des Wasserstoffs?

Bekanntlich sind nach Prout's Hypothese die Atomgewichte aller Grundstoffe gerade Multipla von dem Aequivalentgewicht des Wasserstoffs. Diese Hypothese war lange Zeit ein Gegenstand prüfender Versuche, und sie wurde von ihren früheren eifrigen Anhängern fallen gelassen, nachdem die Brittische Gesellschaft für Naturwissenschaften einen ausgezeichneten Chemiker, den Dr. Turner, der selbst sie in seinen Schriften annahm, ersucht hatte, sie durch directe Versuche einer genauen Prüfung zu unterwerfen, die derselbe auch nachher anstellte und deren Resultate verneinend ausfielen. Es ist ferner in frischer Erinnerung, dass Dumas, nachdem er in Folge seiner, zur genaueren Bestimmung des Atomgewichts vom Kohlenstoff angestellten Versuche gefunden zu haben glaubte, dass dasselbe genau 12 Mal so gross sei, wie das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs, diese Frage aufs Neue wieder zur Sprache gebracht und es als sehr wahrscheinlich dargestellt hat, dass die bereits ausgeführten Atomgewichts-Bestimmungen in dem Grade fehlerhaft seien, als sie von geraden Multipla's des Aequivalentgewichts vom Wasserstoff abweichen. In Bezug darauf hat derselbe theils selbst, theils durch

*) Poggend. Ann. LVII, 255.

Eleven seiner Schule die Atomgewichte verschiedener Körper auf Multipla vom Wasserstoff nach einer Methode, die ich weiter unten anführen werde, zurückzuführen gesucht, und Erdmann und Marchand haben diese Versuche sogleich wiederholt und bestätigt. Inzwischen zeigt es sich allmälig, dass nicht alle diese von Dumas corrigirten und von den eben angeführten deutschen Chemikern bestätigten Versuche die Genauigkeit haben, die erforderlich ist, wovon die Ursache vermuthlich darin gesucht werden muss, dass die Annäherung der Versuche an die vorgefasste Meinung den Urhebern derselben eine Sicherheit in der Beurtheilung gab, ohne welche sie wahrscheinlich mehr inquisitorisch zu Werke gegangen sein würden.

Die Frage ist an und für sich von Wichtigkeit. Wir wissen, dass gewisse von den bekannten Atomgewichten vollkommen gleich ausgefallen sind, z. B. die von Gold und Osmium, von Platin und Iridium; Palladium hat ein halb so grosses Atomgewicht wie Platin, Nickel und Kobalt haben auf das Genaueste gleiche Atomgewichte, und Wolfram hat genau ein doppelt so grosses Atomgewicht wie Molybdän. Wovon dies abhängt, ist zu erforschen unmöglich. Auf den Grund dieser Uebereinstimmungen oder Approximationen würde man inzwischen die Vermuthung aufstellen können, dass das eine oder andere Element ein Atomgewicht haben könnte, welches ein gerades Multiplum von dem des Wasserstoffs sei; aber dieselbe auf alle auszudehnen, wäre ein offenbarer Leichtsinn in der Behandlungsweise der Wissenschaft, nachdem von vorurtheilsfreien und genauen

Forschern so viele Mühe auf die Untersuchung verwandt worden ist und die von ihnen gemachten Erfahrungen mit der Hypothese im Widerspruch ausgefallen sind. Im Uebrigen ist die grosse Anzahl von Multipla des Wasserstoffs, welche die meisten Atomgewichte ausmachen würde, sehr unwahrscheinlich. Man sollte fast vermuthen, Dumas habe eine Gelegenheit gesucht, um mit einem Federstrich, wenigstens für einen Augenblick, den Verdacht mangelnder Genauigkeit auf alle Angaben derer zu werfen, die sich mit der mühsamen Untersuchung der Atomgewichte der Grundstoffe beschäftigt haben.

Diese Frage ist wiederum von Pelouze*) geprüft worden, der sie nach einer früher nicht angewandten Methode behandelt hat, und mit einem Resultat, welches den Streit darüber zu beendigen scheint. Zur Entscheidung bedarf es nur eines einzigen Versuchs, bei dem nur 2 Wägungen vorkommen, und bei dem die Genauigkeit des Untersuchenden wenig mehr als von der Wägung abhängt. Dieser Versuch besteht darin, dass man in einem passenden Gefässe wasserfreies chlorsaures Kali durch Wärme zersetzt. Dieses Salz besteht bekanntlich aus 1 Atom Kalium, 2 Atomen Chlor und 6 Atomen Sauerstoff. Beim Glühen gehen diese 6 Atome Sauerstoff weg, mit Zurücklassung von 1 Atom Chlorkalium. Diese 6 Atome Sauerstoff haben nach der Hypothese ein Gewicht von 48 Wasserstoff-Aequivalenten, das zurückbleibende Chlorkalium muss also, wenn die Atomge-

*) Poggend. Ann. LVIII, 171.

wichte von Chlor und Kalium ebenfalls gerade Multipla von dem Gewicht des Wasserstoffs-Aequivalent sind, ein Gewicht besitzen, welches durch dasselbe gerade auf theilbar ist, und welches dadurch erhalten wird, dass sich der Sauerstoff-Verlust zu dem Gewicht des zurückbleibenden Chlorkaliums verhält wie 48 zu der Zahl, welche gesucht wird.

Pelouze erhielt bei drei Versuchen aus 100 Theilen chlorsauren Kali's:

Sauerstoffgas	39,157	39,143	39,161
Chlorkalium	60,843	60,857	60,839.

Ausserdem führt er auch die Resultate von Marignac's und meinen Versuchen an:

	M.	B.
Sauerstoff	39,161	39,150
Chlorkalium	60,839	60,850.

Alle diese Versuche variiren also erst in den Zehntausendtheilen von der eingewogenen Quantität, und dies ist das Genaueste, wozu man im Allgemeinen bei genauen Versuchen gelangt.

Pelouze hat daraus eine Mittelzahl gezogen, die das Atomgewicht des Chlorkaliums = 932,295 gibt, und welche, dividirt durch 12,5, d. h. durch die Zahl, welche von Dumas in Folge von Versuchen, die ich weiter unten anführen werde, als das Atomgewicht des Wasserstoff-Aequivalents angenommen worden ist, 74,583 Wasserstoff-Aequivalente gibt, und also von der Hypothese um eine so grosse Quantität abweicht, dass ein entsprechender Fehler in der Analyse unmöglich ist.

Ueberchlorsaures Kali führt zu ganz demselben Resultat. Die Frage kann also als entschie-

um einige Hunderttheile niedriger, als wenn das Wasser in Metallgefässen gekocht wird.

2. Aus welchem Stoff das Siedegefäss auch verfertigt sein mag, so ist doch immer die Temperatur des Wassergases niedriger, wie die der Flüssigkeit, aus der es gebildet wird. In Gefässen von Glas beträgt dieser Unterschied nach der Mittelzahl $= 1^{\circ},06$, in Metallgefässen nur $0^{\circ},15$ bis $0^{\circ},20$. Hievon giebt es nur eine Ausnahme, die stattfindet, wenn die Innenseite des Siedegefässes, welches im Uebrigen aus Glas oder Metall bestehen mag, einen dünnen Ueberzug von Schwefel oder Gummilack oder von einem anderen Stoff hat, der das Wasser abstösst. In diesem Falle hat das Gas und die siedende Flüssigkeit einerlei Temperatur.

3. Gegen die gewöhnlich angenommene Meinung ist der Siedepunkt bei einem höheren Druck nicht in einem Gefässe von Metall am niedrigsten, sondern er ist es in einem Gefässe von Glas, wenn dessen Innenseite mit einem Ueberzug von der eben angeführten Beschaffenheit versehen ist.

4. In einem Gefässe von Glas, dessen Innenseite vollkommen glatt und frei von allen Arten fremder Stoffe ist, können sowohl Alkohol als auch Wasser eine um mehrere Grade höhere Temperatur annehmen, als bei welcher sie sieden; man kann z. B. Wasser so erhitzen, dass es nicht eher siedet als $+ 105^{\circ}$. Glückt dies nicht, so rührt es von fremden Stoffen auf der Innenseite des Glases her. Man kann über das Gelingen sicher sein, wenn man einen neuen Kolben von Glas wählt, in welchem vorher Schwefelsäure bis zu ungefähr $+ 150^{\circ}$ erhitzt worden ist, die

man dann wieder ausgiesst und den Kolben mit reinem und klarem Wasser ausspült.

Temperatur, bei welcher verschiedene Körper beim Eintauchen in Wasser zischen.

Marchand *) hat die niedrigste Temperatur zu bestimmen gesucht, bei welcher in Wasser von bestimmter Temperatur ein Zischen entsteht, wenn man einen heissen Körper in dasselbe einführt. Er hing einen Platintiegel, in welchem sich Schwefelsäure und ein Thermometer befand, an Platindrähten auf, erhitzte ihn dann bis zu einer gewissen Temperatur, und führte das Gefäss mit Wasser unter den Boden des Tiegels, um den Beginn des Zischens zu beobachten. Auf diese Weise fand er, dass das Zischen im Wasser durch Platin bei folgenden Temperaturen des Wassers und des Platins stattfindet:

Temperatur des Wassers.	Temperatur des Platins.
100°	104°
90°	114
70°	116
60°	118
46°	120
14°	127.

In Wasser von 14° zischt reines Silber von + 126°, mag dasselbe polirt sein oder nicht; aber 14löthiges Silber erst bei + 128°.

In wasserfreiem Alkohol, der bei + 78,°6 siedet, und dessen Temperatur + 14° war, zischte Platin von + 96°. In einem verdünnten Alkohol, dessen Siedepunkt zwischen + 80° und 84° fiel, zischt Platin von 98° in allen gleich, aber wenn der Siedepunkt des Alkohols + 90° war, so musste das Platin + 102° haben.

*) Journ. f. pr. Chemie v. Erdmann und Marchand, LVI, 391.

Thermochemische Versuche.

Hess *) hat seine thermochemischen Untersuchungen (Jahresb. 1843, S. 18) fortgesetzt. Diese Fortsetzung betrifft die Wärme-Entwicklung, welche stattfindet, wenn sich Zink zu Zinkoxyd oxydirt, wenn dieses sich mit Säuren vereinigt, wenn dessen schwefelsaures Salz mit 1 Atom und mit 7 Atom Wasser zusammentritt, so wie die Wärme-Absorption, welche beim Lösen von $\dot{Zn}\dddot{S} + 7\dot{\bar{H}}$ in Wasser stattfindet.

Die Wärme-Entwickelung bei der Bildung von schwefelsaurem Zinkoxyd ist aus folgenden einzelnen Wärme-Entwickelungen zusammengesetzt:

$Zn + O$	5291
$S + 3O$	6391
$\dot{Zn} + \dddot{S}$	2982,1
$\dot{Zn}\dddot{S} + \dot{\bar{H}}$	596,4
$\dot{Zn}\dddot{S} + \dot{\bar{H}} + 6\dot{\bar{H}}$	805,8
	16111,3.

Beim Auflösen von krystallisirtem $\dot{Zn}\dddot{S} + 7\dot{\bar{H}}$ wird 254,4 Wärme gebunden.

Die Wärme-Entwickelung, welche beim Auflösen des Zinks in Schwefelsäure entsteht, bestätigte ferner dieses Verhältniss so nahe, als man bei Versuchen dieser Art erwarten kann.

Durch Vergleichung der verschiedenen Wärmequantitäten, welche sich beim Auflösen des Zinks in Schwefelsäure, Salpetersäure und in Salzsäure entwickeln, fand er folgende relative Wärmequantitäten:

$$\dddot{S} = 1610;\ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} = 1472;\ \bar{H}Cl = 1275^{0},2.$$

*) Pogg. Ann. LVI, 593.

Warrinton *) hat bemerkt, dass das leichtflüssige Gemisch von 8 Theilen Wismuth, 5 Th. Blei und 3 Th. Zinn, wenn es sich nach dem ersten Erstarren wieder erhitzt, nicht mehr im Innern flüssig ist, sondern dass es, wenn man es auf eine heisse Metallplatte ausgiesst, durch und durch erstarrt und, wenn man es dann sogleich zerschlägt, wie Glas in Stücke mit muschligem, glänzenden Bruch zerspringt. Die Stücke erhitzen sich nachher wieder, und, wenn dieses stattgefunden hat, so sind sie auf dem Bruche körnig, was ausweist, dass eine Krystallisation vor sich gegangen ist. Die Temperatur steigt dabei nach Warrinton's Versuchen auf +38°.

Wärme-Entwickelung in einem festen Körper, welcher krystallisirt.

Rowles **) hing zwei gleich weite Schalen von 8½ Zoll Durchmesser an seidenen Fäden über einem täglich gebrauchten Ofen auf und goss in jede 8¼ Unze Wasser. Das Wasser in der einen Schale brachte er durch einen dünnen Kupferdraht in leitende Verbindung mit der Erde. Das in der anderen blieb isolirt. Nach 25 Stunden waren aus der isolirten Schale 2 Unzen und 279 Gran, aber aus der anderen 3 Unzen und 144 Gran oder 345 Gran mehr verdunstet.

Die Verdunstung des Wassers wird durch elektrische Isolirung verhindert.

Dasselbe versuchte er auch im unmittelbaren Sonnenschein, und gelangte auch hier zu dem Resultat, dass die Verdunstung in dem isolirten Gefässe viel langsamer geschah.

E. Becquerel ***) hat gezeigt, dass zwischen zwei jodirten und in Wasser eingetauchten Sil-

Einfluss des Lichts auf die Hervorbringung eines elektrischen Stroms an jodirten Silberplatten.

*) Phil. Mag. XX, 537.
**) Ebendaselbst XX, 45.
***) Pogg. Ann. LV, 588.

berplatten, die unter sich keinen elektrischen Strom erregen, wenn man sie ausserhalb der Flüssigkeit mit einem elektromagnetischen Multiplicator in leitende Verbindung setzt, sogleich ein elektrischer Strom entsteht, wenn man ihnen eine solche Stellung gibt, dass die jodirte Seite der einen Platte, aber nicht die der anderen Platte, vom Sonnenlicht getroffen wird, wobei die erstere positiv elektrisch wird. Dabei hat er auch zugleich untersucht, welche Strahlen im Spektrum diese Wirkung am stärksten hervorbringen und dadurch das allgemeine Resultat bestätigt, dass die Kraft unaufhörlich steigt, je näher die auffallenden Strahlen von dem violetten Ende des Spektrums ausgehen.

Contact-Elektricität zwischen Metallen und Flüssigkeiten.

Buff *) hat durch neue directe Versuche den schon früher bekannten Umstand bestätigt, dass Metalle Contact-Elektricität mit Flüssigkeiten erregen. Die Wirklichkeit dieses Phänomens, welches auf die hydroelektrischen Erscheinungen einen so grossen Einfluss ausübt, ist, gleichwie die Contact-Elektricität im Allgemeinen, von sehr vielen Naturforschern geleugnet worden, was auch noch geschieht, und gerade dadurch, dass man es ausser Acht gelassen hat, sind so viele wunderliche Erklärungen der hydroelektrischen Erscheinungen entstanden, die sich sonst so leicht aus dieser Wirkung hätten erklären lassen.

Buff macht darauf aufmerksam, dass in diesen Fällen die Entstehung der Contact-Elektricität nicht bloss von dem elektrischen Gegensatze zwischen dem Metalle und der Flüssigkeit als

*) Ann. d. Ch. u. Ph. XLII, 5.

Ganzen abhänge, sondern dass es, da flüssige Körper gewöhnlich zusammengesetzt sind, einer zu den Bestandtheilen sei, welcher insbesondere den elektrischen Gegensatz gegen das Metall bestimme, eine Ansicht, die im Uebrigen mit der elektrochemischen Theorie völlig übereinstimmt.

Hitze, die bei der Verbrennung durch elektrische Ausladung entsteht.

Joule *) hat sich bemüht, durch hydroelektrische Versuche die relative Quantität von Vereinigungsstreben verschiedener Körper zum Sauerstoff zu erforschen, z. B. des Kaliums, Wasserstoffs, Zinks und des Eisens, so wie in umgekehrter Ordnung die ungleiche relative elektrische Stromkraft, welche zur Ueberwindung des Vereinigungsstrebens derselben erforderlich ist, woraus er Beweise herzuleiten sucht, dass die Wärme-Entwickelung bei der Verbrennung von der Entladung der entgegengesetzten Elektricitäten herrührt.

Wiewohl dieser Satz von der elektrochemischen Theorie als die wahrscheinlichste Ursache der Wärme-Entwickelung bei Verbrennungen angenommen wird, so lassen doch die von Joule als Stütze dafür angeführten Versuche und Beweise zu viel zu wünschen übrig, als dass diese theoretische Frage dadurch zur grösseren Gewissheit gebracht worden wäre.

Die katalytische Kraft.

Die geheimnissvolle Wirkung, welche wir einer Kraft von eigner Art zuschreiben, die aber wahrscheinlich elektrischer Natur ist, und die wir katalytische Kraft nennen, hat viele Versuche zu Erklärungen hervorgerufen, wobei man nicht nöthig haben würde, eine solche Kraft anzuneh-

*) Phil. Mag. XX, 98.

men. Mercer*) hat Beweise für den Satz gesammelt, dass die Ursache dieser Wirkungen in einem chemischen Vereinigunsstreben liege, welches zu schwach sei um sich in Wirksamkeit zu setzen, und dadurch einem Körper, der einen anderen aufzunehmen strebt, gestatte, sich aus der Verbindung, in welcher er vorher enthalten war, frei auszuscheiden. Er scheint dabei nicht bedacht zu haben, dass eine Kraft, die nicht hinreicht, den freien Körper zu binden, unmöglich ausreichend sein kann, die Verbindung desselben mit einem andern aufzuheben. Wird Oxalsäure in Salpetersäure aufgelöst, so zersetzen sich diese Säuren nicht einander, oder nur unbedeutend, weil das Vereinigungsstreben der Oxalsäure zum Sauerstoff nicht stärker ist als das des Stickstoffs; aber setzt man sehr wenig Manganchlorür hinzu, so verwandelt sich die Oxalsäure sehr rasch in Kohlensäure und die Salpetersäure in Stickoxyd, weil das Vereinigungsstreben des Mangans zum Sauerstoff der Oxalsäure zu Hülfe kommt und das Vereinigungsstreben des Stickoxyds zum Sauerstoff überwindet, wiewohl das Mangan selbst keinen Theil davon aufnimmt. Dieser Beweis, welcher sein Hauptbeweis zu sein scheint, ist so zu verstehen, dass weder schwefelsaures noch salpetersaures Manganoxydul dieselbe Wirkung ausüben; aber dagegen haben Salmiak, Kochsalz und Salzsäure dieselbe Wirkung, wie Manganchlorür, aus leicht begreiflichen Ursachen, was aber keineswegs zu der Klasse von Phänomenen gehört, die wir katalytische nennen.

*) L'Institut. Nr. 463, p. 401.

Schweigger hat in einer kleinen, in lateinischer Sprache abgefassten Schrift ohne bestimmten Titel *) darzulegen gesucht, dass die katalytische Kraft nichts anders als Elektricität, und Platin ein Collector elektricus sei, wofür einige Versuche angeführt worden sind. Damit ist jedoch nichts erklärt, denn von dem Platin lässt sich vieles sagen, was sich nicht von anderen Körpern denken lässt, die katalytische Wirkungen ausüben.

Chemische Nomenclatur.

Boset **) hat eine Reform der chemischen Nomenclatur versucht. Er ist dabei von einem sehr richtigen Grundsatz ausgegangen, dass nämlich die sicherste Basis, worauf eine chemische, streng wissenschaftliche Nomenclatur aufgestellt werden könne, darin bestehe, dass man, wenigstens in der unorganischen Chemie, die Atomverhältnisse für die Benennungen zu Grunde legt. Als die Nomenclatur, deren wir uns jetzt bedienen, gebildet wurde, wurden jene nicht einmal geahnet, und die partiellen Versuche, welche man gemacht hat, um der alten, für ihre Zeit vortrefflichen Nomenclatur Zahlenverhältnisse einzuimpfen, z. B. Protoxyd, Deutoxyd, sind zu wenig mit dem Uebrigen in Uebereinstimmung gewesen, als dass sie das Bürgerrecht hätten erreichen können. Man kann mit allem Grunde sagen, dass es ein Glück sein würde, wenn wir eine auf Atomzahlen gegründete Nomenclatur für die unorganische

*) Praesidi et Adjunctis praesidii Acad. Naturae Curios. Leopoldino-Carolinae S. D. Dr. L. S. C. Schweigger. Aug. 1842. Halae in Libr. Antoniana.

**) Réforme de la Nomenclature chimique par C. J. Boset. Liège, chez A. Jeunehomme.

Chemie hätten, aber dass, da wir sie nicht haben, die Einführung einer gänzlich neuen eine grosse Verwirrung in der chemischen Sprache eine oder einige Generationen lang herbeiführen würde. Dieselbe kann nur bei einem gänzlichen Umguss aller Begriffe in einer Wissenschaft eingeführt werden, wodurch auch die Einführung der Guyton-Morveau'schen Nomenclatur möglich wurde. Inzwischen kann das Bedürfniss einer anderen nicht in Abrede gestellt werden. Einfachheit und Wohlklang erleichtern sehr die Einführung neuer Benennungen, und keine Consequenz würde, bei Mangel dieser Eigenschaften, ihr Eingang verschaffen können. Unglücklicherweise hat Boset die Consequenz als Hauptsache, und Einfachheit und Wohlklang als unbedeutendere Nebensachen betrachtet. Die Principien sind vortrefflich, aber die Anwendung derselben ist missglückt. Es ist also zwecklos, hier in das Einzelne einzugehen. Namen, wie Bromhydrècdas phosphydrèpe (PH^4Br), Carbèdas hydramidèbe ($NH^5\ddot{C}$), Chloplombédas édoxplombe ($PbCl + 3\dot{P}b$) zeugen nicht von einer natürlichen Anlage, wohllautende Benennungen zu wählen. Die schweflige Säure heisst Acide sulfèbe und die Schwefelsäure Acide sulfébe, der ganze Unterschied liegt nur in der Richtung des Accents nach links oder rechts.

Metalloide und deren wechselseitige Verbindungen.

Neue Bereitungsmethode des Sauerstoffgases.

Balmain *) bereitet Sauerstoffgas auf die Weise, dass er 3 Theile zweifach chromsaures Kali mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure vermischt

*) Phil. Mag. XXI, 42.

und das Gemenge in einer Retorte erhitzt. Es gibt durch gelindes Erwärmen reines Sauerstoffgas in solcher Menge, dass dasselbe nur $\frac{1}{8}$ so viel kostet, wie dieselbe Sauerstoffquantität kosten würde, wenn man sie aus chlorsaurem Kali bereitet. 1 Atom $\dot{K}\ddot{C}r^2$ gibt 3 Atome freien Sauerstoff und lässt $\dot{K}\dddot{S} + \bar{C}r\dddot{S}^3$ zurück. Aus diesem Rückstande kann mit Leichtigkeit eine neue Quantität Bichromat bereitet werden.

Wasserstoff. Stelle desselben in der elektrochemischen Reihe.

Bekanntlich scheint der Wasserstoff als brennbarer Körper dem positiven Ende der elektrochemischen Reihe um so viel näher zu stehen, als dessen Oxyd, das Wasser, unter den Oxyden steht. Buff *) hat darzulegen gesucht, dass der Wasserstoff seinen Platz dem positiven Ende näher habe, als selbst das Zink. Er machte zwei schmale Zinkstreifen von einerlei Zinkblech und von gleicher Grösse und fand, dass dieselben in ausgekochtem Wasser kein Merkmahl von einem elektrischen Strom gaben, als sie mit einem sehr empfindlichen elektro-magnetischen Multiplicator verbunden wurden. Darauf verband er diese Zinkstreifen mit den Polen einer hydroëlektrischen Säule, so dass Wasser zersetzt wurde, und unterbrach, nachdem dies eine Weile fortgedauert hatte, die Gemeinschaft mit der Säule und setzte die Streifen wieder in Verbindung mit dem Multiplicator, wodurch ein Strom entstand, in welchem der Zinkstreifen, welcher Wasserstoffgas entwickelt hatte, positiv elektrisch wurde. Buff erklärt diesen Versuch

---

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI, 136.

so, dass der Wasserstoff, welcher auf dem Zink zurückgeblieben wäre, die Ursache dieses Stroms gewesen sei, und dass dies, da der andere aus demselben Zink verfertigte Streifen negativ wurde, ausweise, dass der Wasserstoff elektroposiver sei als Zink. Wiewohl es wahrscheinlich ist, dass der Schluss in Rücksicht auf die Elektropositivität des Wasserstoffs seine Richtigkeit hat, so folgt dies jedoch nicht klar aus dem Beweise; denn wir wissen, dass Metalle, welche in der hydroelektrischen Säule eine Zeitlang dem elektrischen Strom ausgesetzt gewesen sind, kürzere Zeit den elektrischen Zustand, welchen sie darin empfangen haben, auch nach dem Abtrocknen behalten, so dass z. B. Silber positiv elektrisch gegen Zink werden kann. Aber wenn man auf einer anderen Seite Versuche hat, welche ausweisen, dass ein Metall, wenn man es trocken dem Sauerstoffgas ausgesetzt hat, wirklich Merkmahle von dadurch verändertem elektrischen Contact-Einfluss zeigen kann, so würde in dem angeführten Versuche immer einiger Beweis liegen, wenn man auch nicht sagen könnte, dass der Zinkstreifen, welcher sich bei dem Versuche oxydirte, dadurch um so viel schwächer elektropositiv geworden sei, dass das Resultat davon hergeleitet werden könnte.

Atomgewicht des Wasserstoffs.

Nachdem Dumas die gerade Theilbarkeit der Atomgewichte durch das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs wiederum zur Sprache gebracht hatte, wurde es natürlicherweise eine von den Aufgaben, sorgfältig zu beweisen, dass das Atomgewicht des Sauerstoffs gerade 8 Mal so gross sei, wie das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs. Nach Du-

long's und meinen Versuchen verhalten sie sich =1,00 : 8,01. Dumas *) hat daher eine neue Bestimmung der Zusammensetzung des Wassers vorgenommen und dadurch beweisen wollen, dass ihr relatives Gewicht = 1 : 8, und dass also das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs = 12,5 sei. Diese Versuche sind, wie es scheinen will, mit grosser Sorgfalt angestellt, und die Analyse des Wassers ist 19 Mal wiederholt worden. Im Ganzen hat er seine Versuche nach demselben Princip angestellt, wie Dulong und ich, nämlich durch Reduction von gewogenem Kupferoxyd mittelst Wasserstoffgas und nachheriges Wägen des Kupfers und des Wassers. Er hat ferner seine Versuche in grossem Maasstabe ausgeführt, so dass er bei einem Versuche 70 Grammen Wasser hervorbrachte. Die Versuche sind noch nicht in ihren Einzelheiten beschrieben worden. Aus der allgemeinen Beschreibung erfährt man, dass das Wasserstoffgas zuerst über festes Kalihydrat und darauf zur völligen Trocknung theils über concentrirte Schwefelsäure, die von Bimsteinstücken eingesogen war, theils über wasserfreie Phosphorsäure, die als Pulver mit kleinen Bimsteinstücken gemengt war, geleitet wurde. Das Rohr, welches die Schwefelsäure enthielt, war bis zu 0° abgekühlt.

Die Gewichtsresultate sind nach dem Aequivalentgewicht des Wasserstoffs in zwei Reihen tabellarisch aufgestellt, nämlich 1) so wie sie die Versuche ergaben, und 2) corrigirt für die Luft

*) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 449.

in der Schwefelsäure. Das Bruttogewicht für das Aequivalent des Wasserstoffs ist im Mittel = 12,533, im Maximum = 12,575 und im Minimum = 12,481. Der Grund zu einer Correction für die Luft in der Schwefelsäure ist aus dem über die Versuche Mitgetheilten gerade nicht klar einzusehen; aber nach gemachter Correction fiel das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs zu 12,515, im Maximum zu 12,562 und im Minimum zu 12,472 aus. Dagegen vermisst man eine andere Correction, die bei der Auffangung des Wassers in flüssiger Form nicht hätte bei Seite gesetzt werden sollen, nämlich für die atmosphärische Luft, welche von dem Wasser selbst eingesogen wurde, als sie getrocknet nach beendigtem Versuche zur Entfernung des in dem Ballon zurückgebliebenen Wasserstoffgases längere Zeit durch denselben getrieben wurde, und deren Gewicht, wie gering es auch ist, bedeutenden Einfluss auf das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs hat, weil wenn das Gewicht des Sauerstoffs durch Wägung des Kupfers bestimmt wird, das Gewicht der Luft auf den Wasserstoff fällt. — So wie es jetzt steht, verhält sich das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs zu dem Atomgewicht des Sauerstoffs = 1 : 7,9912. Was wissen wir nun daraus, ob das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs ein gerades Submultiplum von dem des Sauerstoffs ist oder nicht? Natürlicherweise nichts; denn der Annahme, dass es sich in der That so verhalten müsse, mangelt jede Stütze, da andere Versuche ausweisen, dass dies kein allgemeines Verhältniss sein kann, und da es eben so wahrscheinlich ist, dass die Atomgewichte fast gerade Multipla sein können, als dass sie es vollkom-

nen sind. Die Hauptfrage ist also unentschieden, und unsere Kenntniss von dem Atomgewicht des Wasserstoffs bleibt, wie bisher und vielleicht für immer eine so nahe Approximation zu der richtigen Zahl, wie sie es möglicherweise werden kann, wobei es für die Wissenschaft ganz gleichgültig ist, ob es zu 6,24, 6,25 oder zu 6,255 angenommen wird, indem die Abweichungen zwischen diesen geringer sind, als unsere Beobachtungsfehler gewöhnlich sein können.

Dumas legt einen grossen Werth darauf, dass seine Versuche in grossem Maasstabe angestellt worden sind. Hat man sichere und empfindliche Wagen und richtige Gewichte, so ersetzt die Empfindlichkeit der Wage die Quantität des Gewogenen. So grosse Anstalten, wie Dumas angewandt hat, sind immer Fehlern ausgesetzt in Folge einer Menge von fremden Einflüssen, welche schwierig vollkommen zu vermeiden sind. Wer gewohnt ist sehr genaue Versuche anzustellen, hat sicher hierüber dieselbe Erfahrung gemacht, wie ich in dieser Beziehung. Besonders ereignet es sich bei diesen Versuchen, dass man ein lufthaltiges Wasser wägt und dadurch das Atomgewicht des Wasserstoffs zu hoch erhält, was nicht stattfindet, wenn man die Versuche im geringeren Maasstabe ausführt, bei denen die ganze Wasserquantität von dem Chlorcalcium eingesogen wird, so dass dasselbe in fester Form anschiesst und also keine Luft aufnimmt. Dieses wurde bei Dulong's und meinen Versuchen beobachtet.

Dass Dumas seine Resultate für richtiger

hält als die unsrigen, mag ihm Niemand verdenken. Dass er dabei nicht das Mittelresultat wählt, was er erhalten zu haben glaubt, sondern dass er dasselbe zu einem geraden Submultiplum von dem Atomgewicht des Sauerstoffs abkürzt, ist die Folge einer vorgefassten Meinung, die er sich durchzusetzen vorgenommen hat, was nicht eher hätte geschehen sollen, als bis diese Meinung allgemeine Bestätigung erhalten hätte.

Dumas hat sich in der kurzen Mittheilung seiner Versuche sehr bei Dulong's und meinen Versuchen aufgehalten, von denen er glaubt, dass sie in einem zu kleinen Maasstabe angestellt worden seien, dass ihrer Ausführung die gehörige Genauigkeit in Rücksicht auf die Reinheit der Materialien und auch auf die Länge des Rohrs im Trocknungsapparate mangele, und dass die Berechnung fehlerhaft sei wegen Vernachlässigung der gehörigen Correctionen, welche, wenn man sie anwende, unser Resultat sehr von dem seinigen entfernen würde. Es möchte jedoch nicht erforderlich sein, irgend Etwas zur Vertheidigung der einfachen Versuche anzuführen, und noch weniger zu Dulong's tiefen Einsichten und geübtem Vermögen, chemisch-physikalische Phänomene mathematisch zu berechnen. Es ist einmal bei Dumas zum Gebrauch geworden, dass man entweder seine Ansichten theilen oder sich seinem Unwillen und Missbilligung in seinen Schriften aussetzen soll. Das erstere ist mir in vielen Fällen nicht möglich und das letztere zu ertragen wird mir nicht schwer. Die Zukunft wird uns unpartheiisch beurtheilen.

Erdmann und Marchand *) haben Dumas's Versuche, gleichwie die Analyse der Kohlensäure, eilig wiederholt und bestätigt. Sie haben 8 Analysen angestellt und als Aequivalentgewicht des Wasserstoffs im Maximum 12,585 und im Minimum 12,487 gefunden. Die Mittelzahl von allen 8 Analysen ist = 12,52. Im Uebrigen theilen sie Dumas's Ansicht, dass die richtige Zahl 12,5 sei. Ihre Versuche scheinen in demselben grossen Maasstabe angestellt worden zu sein, wie die von Dumas.

Vermuthetes Wasserstoffsuboxyd.

Schönbein **) hat gezeigt, dass mit Wasserstoffgas gesättigtes und durch eine Membran von gewöhnlichem Wasser getrenntes Wasser mittelst Platinstreifen, die man in jede Wasserportion einsetzt und dann unter sich verbindet, einen elektrischen Strom gibt, in welchem das Platin in dem wasserstoffgashaltigen Wasser positiv elektrisch ist. Der Wasserstoffgasgehalt in dem Wasser veranlasst keinen elektrischen Strom, wenn nicht das Metall, was eingesetzt wird, Platin ist. Daraus zieht Schönbein den Schluss, dass dieser Strom dadurch entstehe, dass das Platin eine Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Wasser zu Wasserstoffsuboxyd bewirke. Ausser der Hypothese ist im Uebrigen kein Phänomen vorhanden, welches dieser Annahme die geringste Wahrscheinlichkeit gibt.

Stickstoff. Säure desselben.

Französische Schriftsteller haben in den letzten Zeiten angefangen, die Salpetersäure Acide azotique und das Stickoxyd Oxide azotique zu

*) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 461.
**) Poggend. Ann. LVI, 135.

nennen, anstatt mit den alten Namen Acide nitrique und Oxide nitrique. Darin liegt allerdings eine gewisse Consequenz, seitdem man den Stickstoff in der französischen Nomenclatur Azote nennt. Dieser Name ist abgeleitet worden von α privativum und ζωη das Leben, und er gründet sich auf die Eigenschaft des Stickgases das Leben der Thiere nicht unterhalten zu können, wenn es ohne Einmengung von Sauerstoff eingeathmet wird *). Diese Eigenschaft gehört, mit Ausnahme des Sauerstoffgases, allen Gasen an. Der Grund zu dem Namen ist also nicht gut gewählt, und dies um so viel weniger, da der Stickstoff ein hauptsächlicher Bestandtheil aller thierischer Körper ist. Wenn dann eine Veränderung erforderlich wird und man entweder Azote oder Acide nitrique aufgeben muss, so scheint doch mehr Grund vorhanden zu sein, den Namen fallen zu lassen, welcher einen falschen Grund hat, und den zu behalten, welcher eine Wahrheit einschliesst, denn Acide nitrique ist die Säure des Nitrums (Salpeters). Dazu kommt noch, dass das Wort Nitrogène bereits bekannt und häufig gebraucht worden ist, dass dessen Ableitung und Endigung consequent ist mit Oxigène und Hydrogène, und dass es eine Wahrheit enthält, indem es das Radical in der Säure des Salpeters ist. Ausserdem ist es in der englischen chemischen

*) Ein Versuch, Azot als zusammengesetzt zu betrachten aus a, dem Anfangs-Buchstaben des lateinischen, griechischen und hebräischen Alphabets, und aus z, ω und th, den letzten Buchstaben der angeführten Alphabete, kann nur als eine kuriose Erfindung betrachtet werden, denn die richtige Ableitung ist von Anfang her bekannt.

Nomenclatur angenommen werden. Es ist also kein Grund vorhanden, die weniger gut überlegte französische Nomenclatur-Veränderung in der lateinischen pharmaceutischen Nomenclatur nachzuahmen, und, anstatt Acidum nitricum, Acidum azoticum zu sagen.

Millon *) hat verschiedene Versuche über das Lösungs-Vermögen der Salpetersäure für Metalle angestellt, und er ist dadurch zu dem Resultat gekommen, dass eine von salpetriger Säure vollkommen freie Salpetersäure bei der Lufttemperatur ein sehr geringes Lösungsvermögen besitzt, auch für solche Metalle, die bekanntlich mit der grössten Heftigkeit davon aufgelöst werden, was aber darin seinen Grund hat, dass die Salpetersäure, so wie sie gewöhnlich vorkommt, salpetrige Säure enthält, auch wenn sie vollkommen farblos ist. Hat man die Salpetersäure durch Kochen von jeder Spur salpetriger Säure befreit, und giesst man sie dann auf ein Metall, welches nicht davon aufgelöst wird, so beginnt die Lösung sofort, wenn man ein wenig von einem salpetrigsauren Salz zusetzt. Millon macht sich darüber die Vorstellung, dass die salpetrige Säure das eigentliche Oxydationsmittel sei und dass unter Entwicklung von Stickoxyd ein salpetrigsaures Salz gebildet werde. Dieses Stickoxyd oxydire sich auf Kosten der Salpetersäure zu salpetriger Säure, und die Salpetersäure treibe die salpetrige Säure aus dem neugebildeten Salze, und auf diese Weise bleibe die salpetrige Säure immer hinreichend vorhanden, bis entweder die Salpe-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIV, 109.

tersäure gesättigt oder bis das Metall aufgelöst worden ist.

Diese Erklärung des Vorganges ist jedoch schwerlich die richtige. Der Stickstoff hält die drei Atome Sauerstoff in der salpetrigen Säure mit grösserer Kraft gebunden, als die darüber hinzukommenden 2 Atome Sauerstoff, welche die salpetrige Säure in Salpetersäure verwandeln, denn im entgegengesetzten Falle würde das Stickoxyd nicht die Salpetersäure zu salpetriger Säure reduciren. Hängt man in kalter reiner Salpetersäure ein Stück Silber auf und betrachtet dabei aufmerksam die Flüssigkeit, so sieht man, dass von dem Silber ab Streifen von einer concentriteren Flüssigkeit zu Boden sinken, was eine lange Weile fortdauern kann, wenn man verhindert, dass sich die Flüssigkeit erhitzt. Dabei entwickelt sich kein Gas, sondern die zersetzte Säure verwandelt sich in salpetrige Säure, die sich in der Flüssigkeit auflöst, bis auf einmal eine heftige Gasentwickelung ausbricht, und das Metall unter Gasentwickelung aufgelöst wird. Nachdem die Flüssigkeit eine gewisse Quantität salpetriger Säure eingemengt erhalten hat, geschieht die Oxydation des Metalls hauptsächlich auf Kosten der salpetrigen Säure, ungeachtet das Vereinigungsstreben zwischen Stickstoff und Sauerstoff in derselben grösser ist, ganz aus demselben Grunde, aus welchem in einem Gemenge von Schwefelsäure, Zink und Wasser das letztere zersetzt wird, wiewohl das Vereinigungsstreben des Wasserstoffs zum Sauerstoff grösser, wie das des Schwefels ist.

Millon führt im Uebrigen als Prüfung der

Salpetersäure auf salpetrige Säure an, dass sie, wenn sie von letzterer frei ist, in der Kälte nicht Jod aus Jodüren oder Schwefel aus Sulfhydraten fällt, dass sie ferner Eisenoxydulsalzen keine braune und der Lösung von Cyaneisenkalium keine grüne Farbe ertheilt, dass sie nicht die blaue Farbe des löslichen Indigblau's zerstört und dass sie nicht das bekannte Farbenspiel mit dem gelben Farbstoff der Galle hervorbringt, alles Reactionen, die auch durch sehr kleine Einmengungen von salpetriger Säure hervorgerufen werden.

Millon hat bestimmte Verbindungen der Salpetersäure mit 1, 2, 4 und $4\frac{1}{2}$ Atom Wasser (die letzte $= \ddot{\ddot{N}}^2 \dot{H}^9$) hervorgebracht; aber die Einzelheiten dieser Versuche sind noch nicht mitgetheilt worden.

Schwefel. Erstarrungspunkt desselben.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 54, an, dass Scheerer und Marchand den Erstarrungspunkt des Schwefels bei $+ 111^0,5$ gefunden hätten. Marchand *) ist auf diesen Gegenstand noch einmal zurückgekommen und hat gefunden, dass das Thermometer in Schwefel, welcher erstarrt, auf $+ 111,^05$ fällt, dann eine gute Weile so stehen bleibt und darauf rasch anfängt zu steigen bis $+ 113^0$. Rührt man mit dem Thermometer in der Masse, nachdem es darin bis $+ 111^0,5$ gefallen ist, so steigt es bis $+ 113^0$ und bleibt auf diesem Punkte, bis sich die Masse so verdickt hat, dass sie nicht mehr umgerührt werden kann, und dann fängt es wieder an zu fallen. Dieser Schmelzpunkt ist also der richtige. Es scheint klar zu sein, dass die abweichenden

*) Journ. f. pr. Chem. XXV, 395.

Thermometer-Angaben mit den ungleichen Schmelzpunkten von Sα und Sβ im Zusammenhang stehen, von denen Sβ einen niedrigeren Schmelzpunkt zu haben scheint, aber es glückte Marchand nicht, in diesem Falle eine entscheidende Bestimmung zu erhalten.

Tension der Schwefelsäure.

Seitdem Dumas den Gebrauch von concentrirter Schwefelsäure zum Trocknen der Gase bei genauen chemischen Versuchen eingeführt hat, ist die Frage entstanden, ob nicht die Tension der Schwefelsäure dabei einen Einfluss ausüben könne (Jahresb. 1842, S. 68.). Baron Wrede leitete über Schwefelsäure atmosphärische Luft und liess dieselbe dann durch Chlorbarium strömen, wodurch ein geringer Niederschlag entstand, von dem ich mich zu überzeugen Gelegenheit gehabt habe, dass er schwefelsaurer Baryt ist. A. Vogel *) hat denselben Versuch mit einem gleichen Resultate angestellt. Der Niederschlag ist allerdings, wenn die Schwefelsäure $+15^0$ hat, nicht gross, aber er weist in diesem Falle aus, dass diese Säure bei genauen Versuchen nicht als Trocknungsmittel angewandt werden muss. Vogel brachte concentrirte Schwefelsäure auf einem Teller unter eine Glocke und darüber, $\frac{1}{2}$ Zoll von der Fläche der Säure entfernt, eine dünne Schicht von Chlorbarium, welches vollkommen rein war. Nach fünftägigem Stehen wurde das Chlorbarium in Wasser aufgelöst, wobei es 1,011 Gran schwefelsaurer Baryterde zurückliess.

---

*) Journ. f. pr. Chem. XXVII, 368.

Neue Säure des Schwefels.

Fordos und **Gelis** *) haben eine neue Säure des Schwefels von ungewöhnlicher Zusammensetzung entdeckt. Löst man 2 Atomgewichte unterschwefligsauren Natrons $= \dot{N}a\ddot{S}$ in Wasser auf und setzt ein Aequivalentgewicht Jod hinzu, was ein wenig mehr als das halbe Gewicht des krystallisirten Salzes beträgt, so löst sich das Jod auf und man erhält eine wasserklare neutrale Flüssigkeit, die 1 Atom Jodnatrium und 1 Atom von einem Salz aufgelöst enthält, welches aus 1 Atom Natron, 4 Atomen Schwefel und 5 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt ist. Die beiden Atome der unterschwefligen Säure haben sich nämlich mit dem Sauerstoff vereinigt, den das Jod aus dem einen Natronatom abgeschieden hat, und haben damit eine Säure gebildet, die aus 4 Atomen Schwefel und 5 Atomen Sauerstoff besteht. Sie haben sie Acide hyposulfurique bisulfuré genannt. Man erhält diese Säure am besten auf folgende Weise: Man bereitet unterschwefligsaure Baryterde dadurch, dass man eine concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit einer starken Lösung von essigsaurer Baryterde fällt, und den Niederschlag mit etwas verdünntem Alkohol abwäscht. Dann rührt man ihn mit Wasser zu einem Brei an und setzt Jod in kleinen Portionen zu, wodurch die Auflösung der Masse rasch bewirkt wird in Folge der Bildung von Jodbarium und dem Salz der neuen Säure, welches ebenfalls in Wasser löslich ist. Aber allmälig nimmt die Quantität des letzteren so zu, dass dasselbe anfängt

*) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 484.

sich abzuscheiden, anfangs in Flocken und hernach erstarrt die ganze Masse. Dann setzt man starken Alkohol hinzu, worin sich das Jodbarium und der Ueberschuss von Jod auflöst, mit Zurücklassung des Baryterdesalzes in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers, welches mit Alkohol gut ausgewaschen und getrocknet wird. Es enthält 2 Atome Wasser und sein Atomgewicht ist 2486,54. Dieses Gewicht wird dann mit 1 Atomgewicht wasserhaltiger Schwefelsäure, die vorher mit 4 Theilen Wasser verdünnt und wieder erkaltet ist, vermischt. Man giesst diese Säure nur in kleinen Portionen auf das Salz, welches sich durch die Zersetzung erhitzt, was leicht so weit gehen könnte, dass die Säure durch die Hitze zersetzt würde. Der abgesetzte schwefelsaure Baryt wird abfiltrirt und die Flüssigkeit im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, wodurch die Säure bedeutend concentrirt erhalten werden kann. Sie ist farblos, geruchlos, schmeckt scharf sauer, bleibt flüssig wie Unterschwefelsäure und hat ungefähr dieselbe Beständigkeit wie diese. Sie zersetzt sich nicht durch Kochen, wenn sie verdünnt ist, aber dies geschieht bei einer gewissen Concentration, und dann fällt Schwefel nieder, während in der Flüssigkeit Schwefelsäure gebildet wird. Sie verändert sich nicht durch Schwefelsäure und Salzsäure, aber Salpetersäure zersetzt sie mit Abscheidung von Schwefel. Sie bildet lösliche Salze mit den meisten Basen, z. B. mit den Oxyden von Zink, Eisen, Kupfer, Blei u. s. w., aber sie fällt Zinnchlorür und Quecksilberchlorid mit weisser Farbe; sie fällt auch die Salze von Quecksilberoxydul

und Silberoxyd, aber die Niederschläge schwärzen sich bald.

Es zeigt sich also, dass der Schwefel dieselbe Eigenschaft hat, wie der Kohlenstoff, Säuren zu bilden, die auf jedes Atom mehr als 2 Atome Radical enthalten. Die Säuren des Schwefels dürften also in 4 Abtheilungen zu bringen sein, nämlich 1. Schwefelsäuren, welche 1 Atom Radical enthalten, und welche wir *Monothionsäuren* nennen können; dahin gehören die schweflige Säure $= \ddot{S}$ und die Schwefelsäure $= \dddot{S}$; 2. Säuren die 2 Atome Radical enthalten, die *Dithionsäuren*, wozu die unterschweflige Säure $= \ddot{\bar{S}}$ und die Unterschwefelsäure $= \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{S}}$ gehört; 3. die Säure mit 3 Atomen Radical, die *Trithionsäure*, nämlich Langlois's neue Säure $= S^3O^5$ (Jahresb. 1843, S. 59), und endlich 4. die *Tetrathionsäure* $= S^4O^5$, welche die hier angeführte Säure ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Schwefel in diesen Klassen in verschiedenem allotropischen Zustande enthalten ist.

Schwefelchlorid mit Kohlenwasserstoff.

Chevet *) hat angegeben, dass Schwefelchlorid $= SCl$, wenn man es beim Zutritt des Sonnenlichts einem langsamen Strom von Elaylgas (CH^2) aussetzt, anfänglich Dämpfe von Elaylchlorür hervorbringt. Wird dann das Chlorid langsam erwärmt, so verwandelt sich seine gelbe Farbe in eine rothe, es wird zähe und riecht dann stark und anhaltend nach einem Gemenge von Brombeeren und Himbeeren. Es schmeckt anfangs süsslich und dann stechend. Nach 24 Stunden setzt es braune nadelförmige Krystalle ab, die

*) Silliman's Amer. Journ. XLII, 71.

wickelung von Wasserstoffgas metallisches Kupfer nieder. Aus neutralen Silbersalzen schlägt sich das Metall ohne Entwickelung von Wasserstoffgas nieder.

Die Auflösungen ihrer Salze oxydiren sich langsam an der Luft, und dabei bildet sich phosphorige Säure und nicht sogleich Phosphorsäure.

Wurtz hat mehrere von den Salzen dieser Säure analysirt, wie ich bei den Salzen anführen werde. Sie sättigt bekanntlich 1 Atom Basis, aber diese Salze nehmen immer Wasser auf, und wenn dieses Wasser mehr als 2 Atome beträgt, so kann der Ueberschuss durch gelinde Wärme ausgetrieben werden, aber die 2 Atome können nicht abgeschieden werden, sondern wenn die Temperatur zuletzt einen gewissen Grad erreicht, so entsteht Phosphorsäure auf Kosten des Sauerstoffs von dem Wasser, unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas.

Dieses bereits bekannte Verhalten der unterphosphorigsauren Salze hat Wurtz zu einer anderen Ansicht über die Zusammensetzung dieser Säure veranlasst, die seiner Meinung nach nicht $\dot{P}$ sein könne, sondern eine Säure mit zusammengesetztem Radical $= PH^2$ sei, und aus diesem und 3 Atomen Sauerstoff bestehe $= P^2H^4 + 3O$.

Dass diese neue Ansicht unrichtig ist, werden wir aus dem erkennen, was ich über die Schwefelverbindungen des Phosphors anführen werde. Ausserdem liegt $\dot{P}$ so vollkommen innerhalb der Oxydationsreihe des Phosphors, dass sich dessen Existenz a priori voraussehen lässt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass es in Zukunft glücken

wird, die Salze dieser Säure auf trocknem Wege, also wasserfrei hervorzubringen. Dass sie, nachdem sie sich einmal mit Wasser vereinigt haben, eine Portion von demselben mit solcher Kraft festhalten, dass sie es nicht eher als in einer Temperatur verlieren, in welcher sich ein Theil des Phosphors auf Kosten desselben in Phosphorsäure verwandelt, und ein anderer Theil mit Wasserstoff zu Phosphorwasserstoff zusammentritt, ist nichts Ungewöhnliches. In den phosphorsauren Salzen wird 1 Atom Wasser mit einer Kraft gebunden gehalten, dass es erst beim Glühen weggeht. Das gelinde erhitzte phosphorsaure Salz enthält auf 1 Aequivalent Phosphor 2 Atome Basis und 1 Atom Wasser, das unterphosphorigsaure Salz dagegen 1 Atom Basis und 2 Atome Wasser, in beiden Fällen 3 Atome, welches eine Folge der mit dem Stickstoff gemeinschaftlichen Eigenschaft des Phosphors zu sein scheint, dass sich mit 1 Aequivalent vorzugsweise 3 Aequivalente oder Atome elektropositiverer Körper vereinigen, wodurch sich also die neue Theorie über die Natur dieser Säure durchaus nicht als ein Bedürfniss herausstellt.

Phosphoroxyd.

Wenn Phosphor mit einer einigermaassen grossen Oberfläche in wasserfreier Luft gelassen wird, in welcher sich der weggenommene Sauerstoff allmälig ersetzen kann, so oxydirt er sich, wie ich gefunden habe, allmälig auf Kosten der Luft, aber ohne zu rauchen und ohne phosphorige Säure zu bilden, wie in feuchter Luft. Er verwandelt sich dabei in eine braune Masse, welche phorphorsaures Phosphoroxyd ist, und welche durch Wasser zersetzt wird, wie schon Leverrier von der

rige Sulfid können in zwei ungleichen isomerischen Modificationen erhalten werden, von denen die eine flüssig ist und sich in der Luft oxydirt mit Entwickelung von phosphoriger Säure, und die andere eine rothe Farbe hat und sich nicht in der Luft bei der Mitteltemperatur derselben oxydirt.

Die Schwefelphosphor-Verbindungen der ersten Modification werden sehr einfach durch Zusammenschmelzen richtig abgewogener Verhältnisse erhalten. Das Zusammenschmelzen kann theils in ausgekochtem Wasser, theils in einem Rohr geschehen, welches wohl verschlossen und vor dem Schmelzen eine Weile bei Seite gelegt wird, damit der Sauerstoff der Luft darin von dem Phosphor aufgenommen wird. Der Einfluss, welchen diese geringe Quantität Luft auf die Veränderung der Proportionen ausübt, ist ohne Bedeutung. Das Zusammenschmelzen geschieht entweder in einer Kachelofennische, in welcher die Temperatur nicht über $+100°$ steigt, oder im Wasserbade, und dasselbe erfolgt dann ruhig und ohne alle Gefahr einer Explosion.

Das *Phosphorsulfuret*, P^2S, ist ein wasserklares, etwas schwerflüssiges farbloses Liquidum, welches einige wenige Grade unter $0°$ zu einem Haufwerk von feinen farblosen Krystallen erstarrt. Es lässt sich in Wasserstoffgas unverändert überdestilliren und wird vom Glase, wie Quecksilber abgestossen. Es raucht in der Luft, und riecht nach phosphoriger Säure, entzündet sich leicht und gewöhnlich von selbst, wenn es von einem porösen Körper eingesogen der Luft ausgesetzt wird. Es löst in der Wärme mehr Phosphor auf,

der aber beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Kaustische Alkalien verwandeln sich damit bei gewöhnlicher Lufttemperatur in eine Lösung von einem unterphosphorigsauren Salz und einem Multisulfuretum von dem Radical des Alkali's, mit Zurücklassung von Phosphor. Ungefähr bei +100° wird dabei selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt.

Das *unterphosphorige Sulfid* ist ein klares, blassgelbes Liquidum, dass sich in Wasserstoffgas unverändert überdestilliren lässt. Das Gas desselben ist farblos. Es bleibt flüssig in einer Temperatur, in welcher das vorhergehende Sulfuret erstarrt, aber darunter erstarrt es zu einer weissen Masse, die aus feinen Krystallen zusammengesetzt ist. In der Luft raucht es und riecht dabei gleichzeitig nach phosphoriger Säure, welche sich dabei bildet, und dem Chlorschwefel ähnlich widrig. In feuchter Luft verdunstet es und der entstehende Dampf condensirt sich zu einer sehr saurem Flüssigkeit, die aus Phosphorsäure und Schwefelsäure besteht. Lässt man es auf einem Uhrglase lange Zeit in der Luft, so bleibt eine weisse, feuchte, saure Masse zurück, welche feine Krystalle von dem Supersulfuretum zeigt, und ausgemacht wird von Schwefel der mit einer sauren Flüssigkeit gemengt ist, welche Schwefelsäure und Phosphorsäure enthält. In wasserfreier Luft oxydirt es sich auch auf die S. 44 angeführte Weise, aber es bringt einen braunen Körper hervor, der durch Wasser zersetzt wird, in Phosphorsäure und ein wenig Schwefelsäure, die sich auflösen, und in schön gelbes Phosphoroxydhydrat, welches ungelöst bleibt. Gegen kausti-

sche Alkalien verhält es sich, wie das Sulfuretum, mit dem Unterschiede, dass es mehr von dem Multisulfuretum bildet und weniger Phosphor zurücklässt. In wasserfreier Gestalt vereinigt es sich in erhöhter Temperatur mit Schwefelblasen, wobei gewöhnlich eine starke Wärme-Entwickelung stattfindet. Durch noch höhere Temperatur lässt es sich daraus unverändert wieder austreiben.

Setzt man Schwefel zu dem unterphosphorigen Sulfid, und erhitzt man ihn damit bis zu einer Temperatur zwischen $+30^0$ bis $+100^0$, so löst er sich darin auf, wenn sein Gewicht nicht viel mehr beträgt, als das des unterphosphorigen Sulfids, und beim Erkalten schiessen dann aus der Auflösung grosse, regelmässige, schwefelgelbe Krystalle an, welche schon von Dupré beschrieben worden sind (Jahresb. 1842, S. 54). Sie sind mit der Mutterlauge durchdrungen und rauchen in der Luft. Sie können davon allmälig befreit werden, wenn man sie sich in einer Luft oxydiren lässt, die man fortwährend im Maximum der Feuchtigkeit erhält. Sie bestehen nicht, wie Dupré angegeben hat, aus $P+3S$, sondern aus $P+12S$, und sie sind ein Supersulfuretum, analog dem krystallisirenden Supersulfuretum des Arseniks.

Schwefelphosphorverbindungen der festen Modification entstehen, wenn unterphosphoriges Sulfid dem gemeinschaftlichen Einfluss einer gewissen höheren Temperatur und eines kohlensauren Alkali's oder einer stärkeren Schwefelbasis ausgesetzt wird.

Rothes Phosphorsulfuret wird gebildet, wenn man in einem lose verkorkten Rohr ein wenig

unterphosphoriges Sulfid mit wasserfreiem kohlensauren Natron mengt und das Gemenge in einer nicht gar zu strengen Hitze erwärmt. Am besten geschieht dies auf einer Sandkapelle, die man so erhitzt, dass ein daneben gestelltes Metallgefäss mit Wasser gerade im Sieden erhalten wird. Dadurch entstehen, in Folge der Zersetzung eines Theils von dem Natronsalz, Natrium-Sulfophosphit und Phosphorsulfuret, welches sich durch die Einwirkung der alkalischen Masse allmälig roth färbt, anfangs im Boden und nachher höher hinauf. Der Versuch erfordert einige Stunden und, wenn man sieht, dass sich die Masse nicht mehr höher hinauf röthet, lässt man das Rohr erkalten und schneidet es ein wenig unterhalb der gerötheten oberen Schicht ab, worauf man es sogleich in Wasser fallen lässt, weil sich sonst die entblöste Masse entzündet. Das Wasser lässt ein schön und tief zinnoberrothes Pulver ungelöst zurück, welches gewaschen und in der Luft dünn ausgebreitet getrocknet werden kann. In Masse entzündet es sich leicht. Es ist dem Phosphoroxyd ähnlich, welches sich neben der Phosphorsäure beim Verbrennen des Phosphors bildet. In Destillationsgefässen in Wasserstoffgas erhitzt, bekommt es eine dunklere Farbe, so dass es zuletzt schwarz aussieht, aber beim Erkalten nimmt es seine frühere Farbe wieder an. In stärkerer Hitze verflüchtigt es sich ohne vorher zu schmelzen, und das, was sich dann condensirt, ist flüssiges Phosphorsulfuret der ersten Modification.

Das *unterphosphorige Sulfid* wird in dieser Modification erhalten, wenn man poröses wasser-

freies Schwefelmangan, welches auf nassem Wege bereitet und nachher in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas erhitzt worden ist, in einem mit Wasserstoffgas gefüllten Apparate mit flüssigem unterphosphorigen Sulfid erhitzt. Die Vereinigung geschieht mit grosser Heftigkeit und rascher Temperatur-Erhöhung, wodurch der grösste Theil des überflüssigen unterphosphorigen Sulfids abdestillirt. Der Rückstand muss in sehr gelinder Hitze abdestillirt werden, weil das Schwefelmangan das unterphosphorige Sulfid leicht verliert. Man erhält eine gelbgrüne Verbindung, die bei der Behandlung mit Salzsäure Schwefelwasserstoffgas entwickelt und eine Lösung von Manganchlorür liefert, während das unterphosphorige Sulfid ungelöst bleibt, in Gestalt eines röthlichen, brandgelben Pulvers, welches gut ausgewaschen und getrocknet wird.

Getrocknet ist es pomeranzengelb, sich ins Rothe ziehend. Es entzündet sich erst bei $+80°$ und verbrennt mit Phosphorflamme und starkem Rauch. Bei der trocknen Destillation verhält es sich wie das Sulfuret, es schwärzt sich und verflüchtigt sich, ohne vorher zu schmelzen; das Destillationsproduct ist flüssiges gelbes unterphosphoriges Sulfid. Es wird von kaustischem Ammoniak in sehr geringer Menge mit gelber Farbe aufgelöst und kann daraus durch Säuren wieder gefällt werden. Von kaustischem Kali wird es auch etwas aufgelöst, aber das Aufgelöste ist phosphoriges Sulfid, und dabei entwickelt sich ein nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Wird auf nassem Wege bereitetes und darauf in Schwefelwasserstoffgas erhitztes Schwefelzink

auf dieselbe Weise behandelt, so erhält man eine mennigrothe Verbindung, die bei der Behandlung mit Salzsäure, in welcher sich das Schwefelzink auflöst, einen schön mennigrothen Körper ungelöst zurücklässt, der sich in der Luft bei ungefähr + 50° entzündet und aus $P^2S + PS$ besteht, oder aus 1 Atom unterphosphorigem Sulfid und 1 Atom Phosphorsulfuret, die sich beide in der rothen Modification befinden. Die Zinkverbindung selbst besteht, wenn sie richtig gesättigt worden ist, aus $\acute{Z}nP^2S + \acute{Z}nPS$. Bei der Destillation in Wasserstoffgas verhält sie sich wie die vorhergehenden Körper, und liefert dabei eine entsprechende Verbindung in der flüssigen Modification.

Der Phosphor hat bekanntlich mehrere allotropische Modificationen, von denen die vorzüglich charakteristischen sind: 1) der Phosphor in seiner gewöhnlichen Form, worin er ungefärbt, durchsichtig und in der Kälte krystallinisch ist, so wie ausgezeichnet durch seine rauchende, langsame Oxydation in der Luft; und 2) die rothe Modification, in welche er durch Einwirkung des Sonnenlichts übergeht, selbst im luftleeren Raume des Barometers. Derselbe raucht oder oxydirt sich nicht in der Luft, und kehrt durch Destillation in seine gewöhnliche Form wieder zurück. Es liegt hier offenbar vor Augen, dass die flüssigen Schwefel-Verbindungen den ersteren, und die rothen den letzteren enthalten.

Will man dann dies auf andere isomerische Verbindungen des Phosphors ausdehnen, so wird es sehr wahrscheinlich, dass das gelbe Phosphor-

oxyd, welches sich bei gewöhnlicher Lufttemperatur bildet, den gewöhnlichen Phosphor enthält, und dass das dunkelrothe, welches beim Verbrennen des Phosphors in der Luft ausser Phosphorsäure entsteht, die rothe Modification enthält.

Dass die Phosphorsäure in der Form, wie sie durch Salpetersäure mit Phosphor erhalten wird, den gewöhnlichen Phosphor enthält, kann schwerlich bezweifelt werden, und daraus wird es höchst wahrscheinlich, dass die Pyrophosphorsäure die Säure des rothen Phosphors ist.

Von den beiden bekannten Phosphorwasserstoffgasen zeigt das eine, welches durch Behandlung des gewöhnlichen Phosphors mit Kalilauge erhalten wird, wegen seiner Selbstentzündlichkeit, dass es den gewöhnlichen Phosphor enthält. Das nicht selbstentzündliche Gas muss dagegen den rothen Phosphor enthalten, weil es gebildet wird, wenn man die rothen Schwefelverbindungen gelinde mit Kalilauge erhitzt, so wie auch, wenn man das selbst entzündliche Gas dem Sonnenlichte aussetzt, welches dann auf den Phosphor in dem Gase denselben Einfluss ausübt, wie auf den gewöhnlichen Phosphor im isolirten Zustande. H. Rose hat zwei isomerische Modificationen von Phosphorstickstoff entdeckt, von denen die eine, durch kalte Behandlung entstandene farblos ist und sich so erhält, wenn man sie erhitzt; die andere durch warme Behandlung entstandene ist wenig gefärbt, aber sie wird dunkler und zuletzt schwarz, wenn man sie erhitzt, worauf sie ihre hellere Farbe beim Erkalten wieder bekommt, und dadurch erkennt man hier den ro-

then Phosphor, gleichwie in den Schwefelverbindungen.

Diese Umstände beweisen, was ich bereits im Jahresberichte 1841, S. 13 angeführt habe, dass isomerische Modificationen nicht immer auf einer ungleichen Anordnung der Atome sondern auch auf dem ungleichen allotropischen Zustand beruhen, in welchem sich ein oder beide Grundstoffe befinden, wobei also vollkommene Isomorphie möglich sein kann. Der Phosphor hat dann nicht allein diesen wichtigen Umstand bewiesen, sondern er stellt auch zugleich merkwürdigerweise die Möglichkeit heraus, dass wir mit einiger Sicherheit einsehen können, in welchem von den allotropischen Zuständen sich der Phosphor in einer jeden der isomerischen Modificationen befindet.

Ich habe im Vorhergehenden nicht der Metaphosphorsäure aus dem Grunde erwähnt, weil ich sie nicht als eine besondere isomerische Modification der Phosphorsäure betrachte, sondern als eine Verbindung der Phosphorsäure mit wasserfreier Phosphorsäure, ganz nach demselben Vorbild, welches die Weinsäure in ihrem Zustande von Tartralsäure und Tartrelsäure darstellt (Jahresb. 1840, S. 389.) was am besten aus der Zusammensetzung der metaphosphorsauren Salze, welche analysirt worden sind, erkannt wird, von denen einige 1 Atom wasserfreie Säure auf 1 Atom, und andere auf 2 Atome von dem pyrophosphorsauren Salz enthalten.

Phosphoriges Sulfid wird erhalten, wenn man 1 Atom Mangan-Hyposulfophosphit mit 2 Atomen Schwefel vermischt und das Gemenge in Wasserstoffgas erhitzt, bis nur noch Schwefelmangan

übrig ist, oder auch, wenn man rothes unterphosphoriges Sulfid mit 2 Atomgewichten Schwefel zusammenreibt und das Gemenge sublimirt. Die Vereinigung geschieht unter Wärme-Entwickelung, wodurch augenblicklich ein kleiner Theil von der Masse verflüchtigt wird, aber dies findet ohne alle Gefahr statt. Das phosphorige Sulfid ist nach der Sublimation amorph, blassgelb, durchsichtig, bleibt sehr lange Zeit weich, wie Sγ, und es wird undurchsichtig, wenn es erstarrt. In feuchter Luft oxydirt sich der Phosphor darin sehr rasch, und es verwandelt sich dabei in ein Gemenge von Schwefel mit flüssiger Phosphorsäure. Es raucht und leuchtet nicht im Dunkeln. Es löst sich in kaustischen und kohlensauren Alkalien leicht auf, in den letzteren mit Abscheidung von Schwefel. Aus den ersteren kann es durch Säuren wieder ausgefällt werden.

Das *Phosphorsulfid* kann auch auf ähnliche Weise wie das phosphorige Sulfid erhalten werden, wenn man die Schwefelquantität auf 4 Atome vermehrt. Die Vereinigung des rothen unterphosphorigen Sulfids mit Schwefel geschieht mit etwas grösserer Wärme-Entwickelung, aber ganz ohne alle Gefahr. Das Phosphorsulfid krystallisirt sowohl, wenn man es schmilzt und dann wieder erkalten lässt, als auch wenn man es langsam sublimirt. Es ist blassgelb; die Krystalle sind durchsichtig und wenig gefärbt und häufig der Länge nach stark gestreift. Es löst sich mit grösster Leichtigkeit in kaustischen und kohlensauren Alkalien, aber es wird dadurch vollkommen zersetzt, so dass Säuren aus der Lösung nur Schwefel fällen, der sehr wenig beträgt im Ver-

hältniss zu der aufgelösten Quantität von Sulfid. — Die Schwefelsalze desselben werde ich bei den Salzen anführen.

Chlor. Atomgewicht desselben.

Die Revision der Atomgewichte, welche sich in Folge der Meinung vorbereitete, dass man sie als gerade Multipla von dem Aequivalent-Gewicht des Wasserstoffs finden werde, hat auch erneuerte Versuche über das Aequivalent-Gewicht des Chlors hervorgerufen, Marignac *), veranlasst durch die Dumas'schen Ansichten, stellte darüber Versuche an, die er im April 1842 der französischen Academie der Wissenschaften mittheilte. Er leitete über gewogenes Kupferoxyd in etwas erhöhter Temperatur Salzsäuregas, sammelte das dabei sich bildende Wasser auf und wog es, und bestimmte das Gewicht des erhaltenen Kupferchlorids, woraus sich das Aequivalent-Gewicht des Chlors leicht berechnen liess zu genau 450 oder dem 36fachen vom Aequivalent-Gewicht des Wasserstoffs.

Ungefähr zu derselben Zeit hatte Laurent **) jener Academie eine Untersuchung über das Aequivalent-Gewicht des Chlors mitgetheilt, angestellt in der Absicht zu bestimmen, ob es ein gerades Multiplum des Wasserstoff-Aequivalents sei. Er wählte dazu einen anderen Weg, indem er einen Körper analysirte, welcher erhalten wird, wenn man Naphtalinchlorid, $C^{10}H^{8} + 2Cl$, mit mehr Chlor behandelt, wodurch aus 2 Atomen des Chlorids, $= C^{20}H^{16}Cl^{8}$, 2 Atome Was-

*) Comptes rendus T. XIV, p. 570.

**) Comptes rendus des Séances de l'Acad. des Sciences. T. XIV, p. 456.

serstoff austreten und durch 2 Atome Chlor ersetzt werden, so dass die Zusammensetzung der neuen Verbindung $= C^{20}H^{14}Cl^{10}$ wird. Drei Analysen gaben folgende Resultate:

Kohlenstoff	39,47	39,41	39,39
Wasserstoff	2,31	2,30	2,33
Chlor	58,22	58,29	58,28.

Wenn diese Analysen berechnet werden, so ist es klar, dass in der Rechnung das Atomgewicht des Chlors auch Einfluss auf den Kohlenstoff-Gehalt hat, so dass, wenn das erstere zu hoch oder zu niedrig angenommen wird, zu wenig oder zu viel Kohlenstoff erhalten wird, was jetzt völlig beweisende Kraft hat, nachdem das Atomgewicht des Kohlenstoffs der richtigen Zahl so nahe gekommen ist, dass die Abweichung ohne wesentlichen Einfluss ist. Das alte Aequivalent-Gewicht des Chlors liegt zwischen dem 30 und 36fachen von dem des Wasserstoffs, und es ist $= 442,65$; aber $H \times 35 = 437,5$ und $H \times 36 = 450$. Die Resultate der Berechnung stellen sich folgendermaassen heraus:

	$Cl = 437,5$	$Cl = 442,65$	$Cl = 450$
Kohlenstoff	39,73	39,468	39,088
Wasserstoff	2,32	2,302	2,280
Chlor	57,95	58,230	58,632,

von denen also die Rechnung nach dem alten Aequivalentgewicht allein nur mit dem Resultat der Analyse übereinstimmt.

Marignac *) erneuerte darauf seine Untersuchung über das Atomgewicht des Chlors, und

*) Ann. d. Ch. u. Ph. XLIV, 11.

beschloss dabei denselben Weg zu verfolgen, welchen ich bei meinen, vor ungefähr 30 Jahren angestellten Versuchen gewählt hatte. Diese Untersuchung ist, wie es scheint, ohne allen Einfluss einer vorgefassten Meinung, wie das Resultat werden müsse, ausgeführt worden, mit gewissenhafter Genauigkeit und mit Aufmerksamkeit auf alle Umstände, welche Fehler veranlassen können, wodurch seine Arbeit völliges Vertrauen zu verdienen scheint.

Ich will einen kurzen Auszug aus seinen Versuchen mittheilen.

Chlorsaures Kali wurde durch wiederholte Umkrystallisirungen gereinigt, dann zum feinsten Pulver gerieben und in das für die Zersetzung bestimmte, gewogene Gefäss gelegt, in welchem es zunächst lange Zeit in einem Oelbade bei einer Temperatur von + 250° erhalten und dann gewogen wurde. Darauf wurde es darin einer Temperatur ausgesetzt, in welcher daraus der Sauerstoff ausgetrieben wird, und welche zuletzt bis zum völligen Glühen getrieben werden muss. Hierbei findet es fast immer statt, dass das weggehende Gas trübe wird durch einen feinen Staub, welcher dem Gase folgt, und welcher das Gewicht des Sauerstoffs vergrössern würde, wenn man ihn mitfolgen lassen würde. Dieser Staub rührt von feinen Salzpartikeln her, welche die zerplatzenden Gasblasen aufwerfen, und welche, wenn sie sehr fein sind nicht wieder zurückfallen, ehe das Gas in das Ableitungsrohr gelangt. Das Mitfolgen derselben mit dem Gase wurde auf die Weise verhindert, dass er dasselbe durch ein langes Rohr leitete, welches eine verengte Stelle

hatte, vor welcher reiner und geglüheter Asbest geschoben worden war, durch welchen das Gas filtrirt wurde *). Diese mechanische Sublimation, welche sehr schwierig zu vermeiden ist, giebt diesen Versuchen eine kleine Unsicherheit dadurch, dass dieser Staub nicht bloss aus Chlorkalium besteht, sondern auch noch chlorsaures Kali enthält, welches also nicht zersetzt wird; es ist jedoch eine nur so geringe Menge, dass es wenig auf das Resultat einwirkt. Marignac fand ferner, dass das weggehende Gas nicht absolut frei von Chlor ist; aber als er das Sauerstoffgas beim Heraustreten durch kaustisches Ammoniak leitete und nachher dieses auf einem Salmiakgehalt prüfte, erhielt er von 50 Grammen chlorsauren Kali's einen Silberniederschlag, der nicht mehr, als 3 Milligrammen wog, weshalb auch diese Fehlerquelle ohne bemerkenswerthen Einfluss ist.

Marignac stellte 7 Versuche an und alle in so grossem Maassstabe, dass zu jedem derselben 50 bis 70 Grammen chlorsauren Kali's angewendet wurden, mit sehr kleinen Schwankungen zwischen 39,155 und 39,167 Procent Sauerstoff, wovon er 39,161 als gleiches Resultat von 2 Versuchen für die richtige Zahl annimmt. Ich hatte

*) Ich wandte bei meinen Versuchen ein Diaphragma von Filtrirpapier an, welches zuerst auf das Ende des Rohrs gelegt und um die Kanten desselben gedrückt und umbunden wurde, so dass es nach dem Wiederabschieben davon eine Art cylindrischen Sacks bildete, durch welchen das Gas filtrirt wurde. Dasselbe wurde vor dem Versuche in ein weiteres Glasrohr luftdicht eingeschoben, welches dem Gase dann seinen Durchgang gestattete, und er wurde mit diesem Rohr getrocknet und gewogen.

39,15 erhalten. Wir haben schon im Vorhergehenden S. 13 gesehen, dass Pelouze's Versuche mit denen von Marignac und mit meinen übereinstimmen. Aus diesen Versuchen folgt das Atomgewicht für das Chlorkalium = 932,14 und nach meinen Versuchen = 932,568.

Zur Controle stellte Marignac auch Versuche mit überchlorsaurem Kali an, welches 49,173, 49,174 und 49,175 Procent Sauerstoff lieferte. Hiernach wird das Atomgewicht des Chlorkaliums = 932,577 oder sehr nahe mit dem von mir erhaltenen Resultat gleich. Aber er fand immer, dass wenn das aus diesem Salz erhaltene Chlorkalium in Wasser aufgelöst wurde, eine geringe Spur von Eisenoxyd unaufgelöst blieb, und er hat, nachdem diese Abhandlung bereits herausgegeben worden war, eine Notiz nachträglich gegeben, dass es ihm geglückt sei, das überchlorsaure Kali von diesem Eisengehalte, welches vielleicht von eisensaurem Kali herkommen kann, auf die Weise zu befreien, dass er die warme Auflösung des Salzes mit ein Paar Tropfen Salzsäure vermischte und ein wenig metallisches Eisen hineinbrachte, wodurch das in dem Salze vorhandene Eisen zu Eisenchlorür reducirt wurde, so dass dasselbe nachher bei der Krystallisation des Salzes in der Auflösung zurückblieb, und das Salz dadurch vollkommen eisenfrei erhalten werden konnte. Dieses Salz, mit dem er nur einen Versuch anstellen konnte, gab 48,9916 Procent Sauerstoff, was für das Chlorkalium das Atomgewicht zu 932,14 gibt. Man kann dabei immer die Bemerkung machen, dass man keinen Grund einsieht, warum das eisenfreie Salz weniger Sauerstoff ge-

ben sollte, als das durch eine Spur davon verunreinigte; denn wenn auch die Eisensäure FeO^7 wäre, so müsste sie weniger Sauerstoff enthalten als die Ueberchlorsäure, weil 2 Atome Chlor 442,65 und 2 Atome Eisen 678,4 wiegen. Dieser letztere Versuch hat also kein Stimmrecht.

Um nun das Atomgewicht des Chlors zu bekommen, bleiben noch zwei Analysen übrig, nämlich die Bestimmung der Zusammensetzung des Chlorsilbers, und die Ausmittelung der Quantität von Chlorsilber, die aus einer bestimmten Quantität Chlorkalium erhalten wird.

Was das erstere anbetrifft, so fand er, dass 100 Theile Silber 132,74 Th. Chlorsilber geben. Die Mittelzahl meiner Versuche war 132,75.

Ausserdem fand er, dass 100 Theile Chlorkalium 192,33 bis 192,34 Th. Chlorsilber geben. Ich hatte 192,4 erhalten.

Marignac berechnet, dass wenn das Chlorkalium nach der Analyse des chlorsauren Kali's ein Atomgewicht von 932,14 hat, so entspricht der von ihm gefundene Chlorgehalt der Chlorsilberquantität = 442,14, welches dann das Atomgewicht des Chlors ist, worauf für das Kalium das Atomgewicht = 490 übrig bleibt. Meine Versuche hatten für das erstere 442,651 und für das letztere 489,916 Atomgewicht gegeben. Danach berechnet er das Atomgewicht des Silbers zu 1350, nach meinen Versuchen ist es = 1351,6.

Marignac hat ferner den Chlorsilbergehalt von dem Chlorkalium nach dem niedrigsten Resultat der Versuche berechnet, welches 192,33 gab. Nimmt man die Mittelzahl von beiden, was wohl am richtigsten ist, so erhält man 192,335.

Auf wie kleinen Beobachtungsfehlern die letzten Zahlen in den Atomgewichten beruhen, wird am besten daraus bewiesen, dass nach dieser Zahl wird das

Aequivalentgewicht des Chlors	=	442,198
Atomgewicht des Kaliums	=	489,954
Atomgewicht des Silbers	=	1350,630

Es ist wahrscheinlich unmöglich, jemals über das richtige Atomgewicht irgend eines Körpers Gewissheit zu erlangen; aber wenn man ihm so nahe gekommen ist, dass Versuche so unbedeutend schwanken wie hier, so kann es für die Anwendung in der Wissenschaft gleichgültig sein, welche von den schwankenden Zahlen gewählt wird, wenn nur alle dieselbe Zahl gebrauchen. — Inzwischen ergibt sich daraus, dass weder das Atomgewicht des Chlors noch das des Kaliums ein gerades Multiplum von dem Aequivalentgewicht des Wasserstoffs ist, wiewohl diesem das des Silbers sehr nahe kommt.

Löslichkeit des Chlors in Wasser.

Pelouze*) hat die Löslichkeit des Chlorgases in Wasser bei ungleichen Temperaturen untersucht. Er hat gefunden, dass es darin löslicher ist als man bisher angenommen hatte, wenn man es bei der Sättigung der Flüssigkeit mit Chlorgas in völliger Ruhe lässt, bis alle atmosphärische Luft in dem von der Flüssigkeit nicht eingenommenen Theil der Flasche vollkommen durch Chlorgas ersetzt ist. Schüttelt man das chlorhaltige Liquidum, wenn noch eine Portion Luft in der Flasche übrig ist, so absorbirt das Wasser Luft und gibt dafür Chlor ab mit überraschender Schnel-

*) L'Institut. Nr. 473, p. 11.

ligkeit und im directen Verhältnisse ihrer ungleichen Löslichkeit, so dass kaum irgend ein Gas so leicht durch Luft ausgetrieben wird, wie das Chlorgas.

Die Quantität des aufgelösten Chlorgases wurde nach der bekannten Gay-Lussac'schen Chlorprobe mit arseniger Säure (Jahresb. 1837. S. 163) bestimmt. 100 Volumen Wasser lösen bei den nebenstehenden Temperaturen folgende Volumen Chlorgas auf:

175	bis	180	bei	0°
270	—	275	—	+ 9°
270	—	275	—	10°
250	—	260	—	12
250	—	260	—	14
245	—	250	—	14 *)
200	—	210	—	30
155	—	160	—	40
115	—	120	—	50
60	—	65	—	70.

Die gesättigte Lösung ist grünlich gelb.

Unterchlorige Säure.

Gay-Lussac **) hat eine Untersuchung über die unterchlorige Säure vorgenommen, hauptsächlich in der Absicht zu beweisen, dass ihre bleichende Kraft dieselbe sei, wie die der ganzen Quantität von Chlor, welche zur Bildung der unterchlorigen Säure verbraucht wird, d. h. dass 1 Atom $\dot{Cl}$ dieselbe Bleichkraft besitzt, wie 2Cl.

Er fand, dass sich diese Säure in flüssiger Form mit Leichtigkeit bildet, wenn man Chlorgas in ein Gemenge von fein geriebenem Queck-

*) Diese Zahl ist wahrscheinlich ein Druckfehler.

**) Ann. der Chem. und Pharm. XLIII, 153.

silberoxyd und Wasser leitet, wobei das Wasser Quecksilberchlorid und unterchlorige Säure auflöst; und ist dann ein Ueberschuss von Quecksilberoxyd vorhanden, so vereinigt sich dieser mit einem Theil von dem Chlorid zu dem bekannten braunen basischen Chlorid. Gay-Lussac hat ausserdem die schon früher durch Balard's Versuche bekannte Zusammensetzung dieser Säure bestätigt. Er hat einen Versuch beschrieben, um dieselbe in Gasform aus trocknem Quecksilberoxyd und trocknem Chlorgas darzustellen, bei dem er Quecksilberchlorid und ein farbloses Gas erhielt, welches er für das der unterchlorigen Säure hält, aber welches nach späteren Versuchen von Pelouze nichts anderes als Sauerstoffgas ist. Er hat ferner untersucht, wie sich eine gesättigte Lösung dieser Säure beim Kochen verhält; es wird dabei ein Theil derselben in Chlorsäure und in Chlor zersetzt, und unterwirft man die gesättigte Lösung einer fractionirten Destillation, so geht mit dem ersten Zehntel von dem Wasser $\frac{1}{4}$ von der unterchlorigen Säure über, mit dem zweiten Zehntel ein wenig mehr als $\frac{1}{6}$, mit dem dritten Z. $\frac{1}{6}$ und so allmälig abnehmend, bis zuletzt, wenn noch ein $\frac{1}{10}$ übrig ist, nichts mehr davon zurück ist.

Eine für die Kenntniss dieser Säure weit wichtigere Untersuchung ist von Pelouze*) ausgeführt worden. Derselbe hat gefunden, dass gewöhnliches rothes Quecksilberoxyd, welches mit Chlor und Wasser die unterchlorige Säure bildet, mit Chlor, wenn beide wasserfrei sind, nur Queck-

*) L'Institut. Nr. 473, p. 9.

silberchlorid und Sauerstoffgas hervorbringt. Dagegen ist das mit Kali gefällte gelbe Quecksilberoxyd das richtige Material für die Darstellung der unterchlorigen Säure. Die wechselseitige Einwirkung von diesem Oxyd mit Chlorgas ist so heftig, dass wenn keine besondere Vorkehrungen zur Vermeidung der Erhitzung getroffen werden, bei der Vereinigung ein Feuer-Phänomen stattfindet, wodurch die unterchlorige Säure zerstört wird. Erhitzt man aber das gelbe Quecksilberoxyd bis zu $+ 280^{0}$ oder $+ 300^{0}$ vor der Anwendung, so hat es einen guten Theil von der Heftigkeit seines Vereinigungsstrebens zum Chlor verloren, und es kann dann mit völliger Sicherheit angewandt werden, ohne dass man eine zu heftige Einwirkung zu befürchten hat.

Pelouze's Bereitungsmethode dieser Säure in Gasform ist folgende: Man füllt ein Glasrohr mit dem erhitzten gelben Quecksilberoxyd, und leitet durch dasselbe einen nicht zu raschen Strom von reinem und trocknem Chlorgas, wodurch das Oxyd Stück für Stück in Chlorid verwandelt wird, unter Bildung von unterchlorigsaurem Gas, welches aus dem anderen Ende des Rohrs heraustritt. Dieses Ende des Rohrs muss ausgezogen und so gebogen sein, dass das Gas dadurch in eine trockne Flasche bis auf den Boden geführt werden kann, wo es sich dann in Folge seiner Schwere unter die atmosphärische Luft lagert, so dass diese dadurch allmälig herausgetrieben wird, ganz so, wie es sich mit dem Chlor verhält. Will man die Säure in Wasser aufgelöst haben, so giesst man Wasser in die Flasche, und setzt das

Einleiten des Gases bis zur Sättigung des Wassers fort.

Das Gas der unterchlorigen Säure ist coërcibel, selbst schon durch starke Abkühlung ohne Druck, so dass, wenn man es in einen kleinen Glaskolben mit langem Halse einleitet und denselben mit Kochsalz und Eis oder Schnee so abkühlt, dass die Temperatur unter — 20° sinkt, es sich zu einem Liquidum condensirt.

Dieses Liquidum ist roth, wie arterielles Blut, und hat einen Geruch, der gleichzeitig an Chlor und Jod erinnert, aber er ist viel stärker, wie der von diesen, und greift die Augen auf eine schmerzhafte Weise an. Es nimmt seine Gasform erst zwischen + 17° und + 20° wieder an. Die Farbe des Gases ist rothgelb und lässt sich nicht mit der des Chlorgases verwechseln. Es ist gefährlich einzuathmen, auch in geringer Quantität, und es bewirkt einen Husten, der häufig mit blutigem Auswurf begleitet wird.

Die flüssige unterchlorige Säure veranlasst, ungeachtet sie erst über + 17° ihre Gasform wieder annimmt, doch leicht eine Explosion, auch bei — 20°. Befindet sie sich in einem Glasrohr, und macht man an demselben einen Feilstrich, so explodirt sie durch die Erschütterung, und es ist gefährlich, sie aus einem Gefässe in ein anderes zu giessen. Diese Explosion besteht nicht allein in ihrer Verflüchtigung, sondern gleichzeitig auch in ihrer Zersetzung in Chlorgas und in Sauerstoffgas. Arsenik, Phosphor und Kalium werden oxydirt, häufig mit Explosion, wenn man sie in die flüssige Säure oder in deren Gas wirft. Feines Pulver von Antimon bewirkt dasselbe, aber

so beginnt ihre Reduction gleichzeitig und dieselbe hört ebenfalls gleichzeitig auf, wenn sich die Temperatur erniedrigt, so dass, wenn auch das eine längere Zeit zur Vollendung der Reduction bedarf, die Temperatur für die Zersetzung beider doch dieselbe ist.

Hierzu kann noch ein Grund der Ungleichheit hinzugefügt werden, auf den jene Chemiker ihre Aufmerksamkeit nicht gerichtet haben. Wir haben nämlich im Vorhergehenden gesehen, dass zwischen den Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff und mit Schwefel ein Unterschied existirt, je nachdem die Bildung derselben in niedrigerer oder in höherer Temperatur geschah, und wir wissen dass ein ganz ähnlicher Unterschied zwischen dem rothen und gelben Quecksilberjodid stattfindet. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass derselbe Unterschied auch zwischen dem gelben und rothen Quecksilberoxyd existirt.

Chlorige Säure.

Die chlorige Säure, welche in Verbindung mit Kali und Natron in den bleichenden Flüssigkeiten, die mit denselben erhalten werden, ehe die Bildung von chlorsaurem Alkali beginnt, schon so lange bekannt war, wiewohl die Existenz derselben fortwährend in Zweifel gezogen wurde, ist nun endlich von Millon*) in isolirter Gestalt dargestellt worden.

Die Bereitungsmethode ist eben so sinnreich ausgedacht, als einfach in der Ausführung. Man löst in einer Lösung der Chlorsäure in Wasser ein der Säure darin entsprechendes gleiches Ac-

*) Journ. f. pr. Chem. XXVII, 363. L'Institut, Nr. 456. p. 330.

quivalentgewicht arseniger Säure auf. Aus $ClO^5 + AsO^3$ erhält man dann AsO^5 und ClO^3. Die Arseniksäure bleibt in der Lösung zurück und die chlorige Säure lässt sich in gelinder Wärme gasförmig austreiben.

Man hat jedoch nicht erst nöthig, die Chlorsäure zu bereiten, sondern man vermischt durch Zusammenreiben mit ein wenig Wasser 20 Theile feingeriebenes chlorsaures Kali mit 15 Th. ebenfalls fein geriebener arseniger Säure, und giesst auf dieses Gemenge 60 Theile reiner Salpetersäure von 1,327 specif. Gewicht, die vorher mit 20 Th. Wasser verdünnt worden ist. Die Salpetersäure löst die arsenige Säure und einen Theil von dem chlorsauren Salz auf, dessen Säure zu chloriger Säure reducirt wird, was fortschreitet, bis ihre Zersetzung vollendet ist. Man bringt das Gemenge in einen Glaskolben, der nahe bis an den Hals dadurch angefüllt wird, damit so wenig wie möglich Luft darin bleibt, verbindet die Oeffnung desselben mit einem Ableitungsrohr für das Gas, und erhitzt ihn im Wasserbade zwischen $+45^0$ und $+50^0$, und man hat mit grösster Vorsicht zu vermeiden, dass die Temperatur nicht $+50^0$ übersteigt, weil der Kolben einige wenige Grade darüber leicht in Folge einer Explosion zerschlagen werden kann. Die Gasentwickelung geht langsam vor sich, und das Gas kann wie das vorhergehende in einer trocknen Flasche aufgefangen werden, oder man leitet es bis zur Sättigung in Wasser.

Man kann es auch erhalten, wenn man 1 Theil Weinsäure, 4 Th. chlorsaures Kali, 6 Th. Salpetersäure und 8 Th. Wasser auf dieselbe Weise

behandelt, aber es ist dann mit Kohlensäuregas gemengt.

Das Gas der chlorigen Säure besitzt eine sehr tief grüngelbe Farbe. Sein Geruch unterscheidet sich unbedeutend von dem der unterchlorigen Säure, und es reizt sehr stark die Luftröhre und die Lungen. Es bleicht und zerstört die Farbe des löslichen Indigblau's, aber es hat, wie leicht aus seiner Bereitung erkannt wird, keine Wirkung auf die arsenige Säure, welche also nicht als eine chlorometrische Substanz angewandt werden kann, wo chlorige Säure als bleichendes Mittel mitwirkt. Es lässt sich zu einem rothen Liquidum condensiren, welches weniger tief gefärbt ist, wie die unterchlorige Säure, und es erfordert dazu eine niedrigere Temperatur wie diese. Bei $+57^0$ wird es in Chlorgas und in Sauerstoffgas zersetzt mit schwacher Explosion (legère secousse). Wasser löst bei $+20^0$ nur sein 6faches Volum auf, die Lösung hat eine tief goldgelbe Farbe, schmeckt kaustisch und macht in wenig Augenblicken einen gelben Fleck auf der Haut, wie salpetrige Säure. Mit einer geringeren Quantität chloriger Säure ist das Wasser grünlich, und sie färbt dasselbe so stark, dass schon eine einzige Gasblase derselben ein Liter Wasser deutlich färbt. Sonnenlicht wirkt sowohl auf das Gas als auch auf dessen Lösung in Wasser zersetzend. In Gestalt von trocknem Gas wirkt diese Säure nicht auf Metalle, selbst nicht auf Zink, und nur flüssiges Quecksilber absorbirt dasselbe ohne Rückstand. Dagegen werden Metalle durch ihre Lösung in Wasser oxydirt, und man erhält dadurch bald basische Chlorüre, bald

Gemenge von chlorsaurem Salz und Chlorür. Gold, Platin und Antimon werden nicht davon angegriffen. Sie vereinigt sich mit Metalloxyden und bildet damit verschiedene Verbindungsarten. Sie zeigt die Sonderbarkeit, dass sie, wenn man sie mit kaustischem Alkali oder mit einer alkalischen Erde mengt, nicht sogleich eine Verbindung mit diesen Basen eingeht, auch wenn man sie damit schüttelt. Darauf gehen mehrere, selbst bis über 20 Minuten hin; dann verschwindet die Farbe, und die Flüssigkeit enthält ein chlorigsaures Salz. Mit Natron und mit Baryt vereinigt sie sich auch zu zweifach chlorigsauren Salzen, deren Auflösung tief roth ist, aber sie können nicht krystallisirt dargestellt werden. Mehrere von den Chloriten vertragen nach einer gewissen Concentrirung keine weitere Verdunstung, ohne zersetzt zu werden. Die Salze der Baryterde, Strontianerde, des Bleioxyds und Silberoxyds krystallisiren. Alle Chlorite werden durch verdünnte Salpetersäure zersetzt und die chlorige Säure daraus ausgetrieben.

Millon hat sowohl das Gas der chlorigen Säure als auch das Silbersalz derselben analysirt und die Säure zusammengesetzt gefunden aus 1 Aequivalent Chlor und 3 Atomen Sauerstoff, oder so, wie ihre Zusammensetzung von Anfang an betrachtet gewesen ist. — Ihre Sättigungscapacität ist so, dass 1 Atom chlorige Säure 1 Atom Basis sättigt. Sie wird von sehr wenigen organischen Stoffen zersetzt.

Das sogenannte Chloroxyd, $\ddot{Cl}$, bringt, wenn es von kaustischem Kali aufgenommen wird, chlor-

saures und chlorigsaures Kali zu gleichen Atomgewichten hervor.

Bereitung der Ueberchlorsäure.

Nativelle *) hat folgende Vorschrift für die Bereitung der Ueberchlorsäure angegeben: Man vermischt 2 Theile concentrirter und reiner Schwefelsäure mit 500 Th. fein geriebenen und ebenfalls reinem überchlorsauren Kalis, und unterwirft das Gemenge in einer Retorte der Destillation bei ungefähr + 150°, wobei die Ueberchlorsäure, welche übergeht, in dem Retortenhalse krystallisirt. Man hat dabei jedoch immer einen Verlust zu befürchten in Folge der leichten Zersetzung der Ueberchlorsäure, wie dies schon Serullas gezeigt hat. Man thut daher am besten, dass man die Schwefelsäure vorher mit $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt. Sobald man dann sieht, dass das Salz aufgelöst ist, und die Ueberchlorsäure sich zu entwickeln anfängt, so vermindert man die Hitze und erhält das Gemenge etwas über + 140°, welches der Siedepunkt der Ueberchlorsäure ist. Man setzt die Destillation langsam fort und lässt das Gemenge niemals sieden, weil sonst viel Schwefelsäure mitfolgt. Die Temperatur muss dann allmälig erhöht werden, und wenn die Masse in der Retorte farblos geworden ist, wird die Destillation unterbrochen, denn von da destillirt nur Schwefelsäure ab. Auf diese Weise erhält man aus 100 Theilen Salz 60 Theile Säure, deren specif. Gewicht = 1,445 ist. Sie ist mit ein wenig Chlorwasserstoffsäure und ziemlich viel Schwefelsäure gemengt, und sie enthält Wasser. Die erstere scheidet man daraus durch eine con-

*) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 405.

centrirte Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd ab, dann fällt man die Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt aus, der in kleinen Portionen allmälig zugesetzt wird, so lange man sieht, dass sich noch schwefelsaurer Baryt bildet. Es kann nicht leicht vermieden werden, dass sich nicht am Ende ein wenig überchlorsaurer Baryt bildet, dessen Bildung man aber so viel wie möglich zu verhindern sucht. Darauf wird die Säure im Oelbade destillirt. Bis die Temperatur + 140° erreicht hat, geht nur Wasser über, und man erhält die Temperatur ein wenig unter diesem Punkte, so lange das Wasser fortfährt überzugehen, worauf die Vorlage gewechselt und die Säure in etwas erhöhter Temperatur überdestillirt wird, bis nur noch überchlorsaurer Baryt und überchlorsaures Silber rückständig sind. Auf diese Weise erhält man aus 100 Theilen Salz 30 Th. reiner Säure, deren specif. Gewicht = 1,72 bis 1,82 ist.

Bei diesen Destillationen kann keine Lutirung mit organischen Stoffen angewandt werden, weil sonst häufige schwache Verpuffungen auf Kosten des Gases der Säure entstehen. Das einzige, was angewandt werden könnte, wäre Asbest, aber am besten ist es, keine Lutirung anzuwenden, und statt dessen die Vorlage mit einem mit Eis gemengten Wasser zu umgeben.

Wittstein *) hat Versuche in derselben Beziehung angestellt. Er hat gefunden, dass zu dieser Destillation ein sehr grosser Ueberschuss an Schwefelsäure erforderlich ist, so dass mit weniger Schwefelsäure, als Nativelle angege-

*) Buchn. Repert. Z. R. XXVIII. Vrgl. auch Weppen in Annal. der Pharm. XXIX, p. 318.

ben hat, überchlorsaures Kali unzersetzt übrig bleibt. Er schlägt vor, die zuerst überdestillirte Säure mit Baryt zu sättigen und den Baryt daraus wieder genau mit Schwefelsäure abzuscheiden. Er versuchte mehrere Wege, um überchlorsauren Baryt durch doppelte Zersetzung von Barytsalzen mit überchlorsaurem Kali darzustellen, aber es glückte nicht. Es dürfte indessen bemerkt werden müssen, dass Nativelle's Methode, nach welcher man die rohe Säure bis zur Ausfällung der Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt versetzt und die freie Säure von dem Barytsalz abdestillirt, welches sich gebildet haben kann, weit rationeller ist.

Wasserstoff-Bichlorid.

Millon*) gibt an, dass er eine Verbindung des Wasserstoffs mit doppelt so viel Chlor, wie in der Salzsäure enthalten ist, entdeckt zu haben glaube. Wenn man in eine künstlich abgekühlte Salzsäure, die man z. B. in ein Gemenge von Eis und Kochsalz stellt, Bleisuperoxyd in kleinen Portionen nach einander einwirft, so fällt Chlorblei nieder, aber es entwickelt sich kein Chlor, sondern man erhält ein dunkelgelbes Liquidum, welches, wenn man es nachher der gewöhnlichen Lufttemperatur aussetzt, mehrere Tage fortfährt Chlor abzugeben. Dass diese Verbindung aus HCl^2 besteht, beweist er dadurch, dass wenn man sie mit Quecksilber behandelt, Quecksilberchlorür und Salzsäure enthalten wird. Dies soll auch mit Zink der Fall sein, wenn man es in geringer Menge zusetzt, so dass es ohne Gasentwickelung aufgelöst wird. Viel beweist dies nicht,

*) Journ. de Pharm. et de Chim. I, 301.

denn alles dieses würde auch der Fall sein mit einer einfachen Condensirung des Chlorgases in kalter flüssiger Salzsäure. Aber da es entsprechende Verbindungen von Jod und von Brom gibt, so ist es wohl wahrscheinlich, dass eine solche auch von Chlor existirt und auf diese Weise hervorgebracht wird. Die leichteste Methode sie hervorzubringen wäre dann wohl, dass man in starke und sehr abgekühlte Salzsäure Chlor einleitet oder Chlorhydrat darin auflöst, so lange dies noch geschieht, oder auch selbst ein Gemenge von 2 Volumen Salzsäuregas und 1 Vol. Chlorgas eine grössere Anzahl von Graden unter dem Gefrierpunkt abzukühlen, um zu sehen, ob dadurch etwas condensirt wird.

Brom und Jod. Wasserstoffsäuren derselben.

Rammelsberg *) gibt als beste Methode die Bromwasserstoffsäure darzustellen an, dass man Brom mit Wasser übergiesst und Wasserstoffsulfid einleitet, bis die Flüssigkeit nach letzterem riecht, worauf man den Ueberschuss davon durch gelinde Erwärmung austreibt, den gefällten Schwefel abfiltrirt, und die Säure von der Schwefelsäure abdestillirt, welche sich gleichzeitig bildet, und deren Quantität bei seinen Versuchen bis zu 11½ Theil auf 100 Th. Bromwasserstoffsäure stieg.

Millon **) hat eine andere Methode angegeben, die eigentlich nur eine Verbesserung der gewöhnlichen Bereitungsmethode für die Jodwasserstoffsäure ist, aber welche sich für beide vortheilhaft anwenden lässt. Diese Methode besteht darin, dass man Jod und zerschnittenen Phosphor

---

*) Poggend. Ann. LV, 253.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. I, 299.

mit feuchtem Glaspulver mischt, wodurch Phosphorsäure und Jodwasserstoffsäure auf Kosten des Wassers gebildet werden. Millon wendet Bromkalium oder Jodkalium anstatt des Glaspulvers an, und er erhält dadurch so viel mehr von der Wasserstoffsäure, weil das angewandte Salz durch die Phosphorsäure zersetzt wird zu phosphorsaurem Kali. Dabei wirken 2 Atome Kaliumsalz, 5 Aequivalente von dem Salzbilder, 1 Aequivalent Phosphor und 7 Atome Wasser auf einander ein. Für die Bromwasserstoffsäure wendet Millon 15 Grammen Bromkalium mit wenig Wasser an, und setzt dazu 25 Grammen Brom und 2 Grammen Phosphor in kleinen Stücken. Nach einigen Augenblicken beginnt die Entwickelung der Bromwasserstoffsäure mit solcher Heftigkeit, dass es nöthig werden kann, den Kolben in kaltes Wasser einzutauchen, um das Uebersteigen der Masse zu verhindern. Wenn dann die Entwickelung des Gases anfängt abzunehmen, so wird sie durch gelinde Erwärmung unterstützt.

Die Bereitung der Jodwasserstoffsäure bedarf vom Anfang an gelinder Erwärmung, und sie geht dann sehr gleichmässig von Statten.

Jod in Scheidewasser.

Lembert *) hat bemerkt, das dass Scheidewasser, seitdem man zur Bereitung desselben jetzt ziemlich allgemein den Chilisalpeter anwendet, mit einer kleinen Menge Jod verunreinigt erhalten wird, welches in dem natürlichen salpetersauren Natron als Jodnatrium enthalten ist. Man entdeckt dasselbe darin leicht, wenn man das Scheidewasser genau mit Alkali sättigt, die Flüs-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. I, 297.

sigkeit mit Stärkelösung vermischt und nun Schwefelsäure tropfenweise zusetzt und gut umrührt, bis die Flüssigkeit blau oder violett wird. Es sieht aus, als wenn sich daraus das Jod nicht durch salpetersaures Silberoxyd ausfällen liesse, denn als Lembert das Scheidewasser mit diesem Salz fällte, die geklärte Säure von dem Chlorsilber abgoss, dieselbe mit einer gleichen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure vermischte, in der Absicht die Salpetersäure dann durch Destillation zu concentriren, und nachher die nach der Abdestillation zurückbleibende wasserhaltige Schwefelsäure durch fortgesetztes Kochen concentrirte, entwickelten sich am Ende violette Dämpfe von Jod.

Kohlenstoff. Kohlensulfid mit Chlor.

Wöhler *) und Kolbe haben den Einfluss des Chlorgases auf Kohlensulfid untersucht. Wird vollkommen trocknes Chlorgas zunächst durch ein Gefäss geleitet, welches trocknes Kohlensulfid enthält, und darauf mit dem darin abgedunsteten Kohlensulfid, welches zu diesem Zweck nicht erwärmt wird, durch ein glühendes und mit Porcellanstücken gefülltes Porcellanrohr, welches zur Aufnahme der daraus hervorkommenden Producte mit einer kleinen tubulirten und stark abgekühlten Vorlage verbunden ist, so theilt sich das Chlor zwischen dem Kohlenstoff und Schwefel, und man erhält in der Vorlage Kohlensuperchlorid und Chlorschwefel condensirt, ohne dass sich etwas anderes bildet.

Behandelt man dieses Product, dessen Masse bedeutend grösser ist, wie die des angewandten

*) Göttinger gelehrt. Anz. 1842. S. 1788.

Kohlensulfids, mit Wasser, so zersetzt sich allmälig der Chlorschwefel, und das Kohlensuperchlorid bleibt ausser gefällten Schwefel zurück. Aber eine bessere Scheidung derselben besteht darin, dass man das Gemenge mit einer Lösung von Kalihydrat oder mit Kalkmilch übergiesst, die man in kleinen Portionen nach einander zusetzt, so dass sich das Gemenge nicht erwärmen kann. Man lässt es damit einige Zeit stehen, schüttelt es häufig durch, und unterwirft es dann der Destillation, wodurch man das Kohlensuperchlorid rein und auf diese Weise leicht und in Menge erhält, so dass sie der von Regnault angegebenen Bereitungsmethode aus Formylsuperchlorid durch Chlor (Jahresb. 1841, S. 69). vorzuziehen ist.

Wird dagegen das Kohlensulfid längere Zeit einer Atmosphäre von trocknem Chlorgas ausgesetzt, gleichviel ob im Dunkeln oder im Lichte, so entsteht eine sehr langsame Veränderung, die zu ihrer Vollendung Wochen erfordert. Das Chlorgas wird dabei absorbirt, und man thut daher am besten, das Kohlensulfid gerade zu mit Salzsäure und Braunstein zu vermischen, das Gemenge mehrere Wochen lang stehen zu lassen, während man es häufig stark durchschüttelt und dann zuletzt zu destilliren.

Nach beendigter Veränderung hat sich die Hälfte des Kohlensulfids in Kohlensuperchlorid und in Chlorschwefel verwandelt, aber das erstere ist mit der anderen Hälfte des Kohlensulfids in chemische Verbindung getreten, und man erhält also ein Gemenge von dieser Verbindung mit Chlorschwefel, welche erstere von dem letz-

teren durch wiederholte Destillationen mit Wasser und ein wenig Kalkerdehydrat befreit wird.

Es ist dann ein gelbliches Liquidum von eigenthümlichem, die Augen stark reizendem Geruch. Sein specif. Gewicht = 1,46 und sein Siedepunkt + 70°. Es lässt sich nicht mit Wasser mischen, und verändert sich nicht durch Säuren, selbst nicht durch rauchende Salpetersäure. Durch Behandlung mit kaustischem Alkali wird es allmälig zersetzt, das Kohlensulfid wird dadurch auf die gewöhnliche Weise zerstört und das Kohlensuperchlorid bleibt zuletzt allein übrig. Trocknes Ammoniakgas wirkt darauf in einer Art, die Gegenstand zukünftiger Versuche werden soll.

Denselben Körper erhält man auch, wenn Dämpfe von Kohlensuperchlorid und Schwefelwasserstoffgas durch ein glühendes Porcellanrohr geleitet werden; aber welche Bereitungsmethode auch angewandt wird, so ist es äusserst schwierig, wenn nicht unmöglich, ihn völlig frei von Kohlensulfid, Chlorschwefel oder Kohlensuperchlorid darzustellen, da von diesen Körpern gewöhnlich ein wenig im freien Zustande darin eingemengt sein kann. Daher war es auch unmöglich, ein analytisches Resultat zu bekommen, welches völlig mit der theoretischen Zusammensetzung übereinstimmte. Die Analyse gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	10,72	2	10,449
Schwefel	32,16	2	27,981
Chlor	56,76	4	61,570.

Die Formel setzt $CS^2 + CCl^2$ voraus, oder

eine Verbindung von 1 Atom Kohlensuperchlorid mit 1 Atom Kohlensulfid, ein *Kohlen-Sulfi-Chlorid.*

Cyan. Bildung desselben aus Kohle und Stickgas.

Zu den Beweisen für die Bildung des Cyans aus Kohle auf Kosten des Stickstoffgehalts der Luft, welche ich in den Jahresberichten 1842, S. 80, und 1843, S. 48 anführte, kommt noch ein anderer, indem nämlich Cyankalium mit Kohle gemengt im Gestell eines ausgeblasenen Hohofens zu Mägdesprung angetroffen worden ist. Es ist von Bromeis*) untersucht worden, welcher den Cyangehalt darin vollkommen constatirt hat.

Inzwischen hat die Ansicht von der unmittelbaren Bildung des Cyans aus Kohlenstoff und Stickstoff, welche aus den, in den eben angeführten Jahresberichten mitgetheilten Versuchen zu folgen scheint, eine nicht unbedeutende Modification erfahren. Schon im vorigen Jahresb. S. 84 wurden Langlois's Versuche angeführt, welche darlegen, dass Kohle und Ammoniak in höherer Temperatur das Cyan mit grösster Leichtigkeit hervorbringen.

Erdmann und Marchand**) haben Fownes's Versuche wiederholt und trocknes Stickgas über ein glühendes Gemenge von reiner Kohle und reinem kohlensauren Kali geleitet. Dieses Gemenge setzten sie einer so hohen Temperatur aus, dass Kaliumdämpfe anfingen sich zu sublimiren, aber ohne dass nachher deutliche Spuren von Cyan in dem Rückstande entdeckt werden konnten.

Wöhler hat mir privatim eine völlig damit

---

*) Poggend. Ann. LV, 89.

**) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 413.

übereinstimmende Erfahrung mitgetheilt und hinzugefügt, dass wenn das Stickgas feucht angewendet oder wenn es über ein Gemenge von Kalihydrat und Kohle geleitet wird, man immer sehr bestimmt Cyankalium erhält, wonach es scheinen will, als wäre dazu die Dazwischenkunft von Wasser, zur Bildung von Ammoniak, erforderlich, und als werde alsdann auf Kosten dieses letzteren das Cyan gebildet.

Paracyan.

Ueber die Hervorbringung des Paracyans sind sehr wichtige Versuche von Harald Thaulow *) angestellt worden. Derselbe fand, dass sich Cyansilber, wenn man es in einer Retorte einer langsam gesteigerten Hitze aussetzt, dunkler färbt, schmilzt, schwärzt, ins Sieden geräth und dann von einem Feuer - Phänomen durchfahren wird, ganz so, wie es unter gleichen Umständen mit Berlinerblau, Cyaneisenammonium und Cyaneisenblei der Fall ist. Dabei findet eine äusserst heftige Gasentwickelung statt, die einen feinen bräunlichen Staub von der Masse selbst mitführt, der sich aber, wenn man ein langes Gasentwickelungsrohr anwendet, daraus niederschlägt, ehe das Gas aus demselben heraustritt, so dass dieses klar und farblos erhalten wird. In der Retorte bleibt ein hellgrauer poröser Körper zurück, der schon früher von Liebig und Redtenbacher beobachtet worden ist, von denen er für Kohlenstoffsilber gehalten wurde, der aber *Paracyansilber* ist, wobei es aussieht, als werde das Feuer-Phänomen durch den Uebergang des Cyans in Para-

*) Ugeskrift for Medicin og Pharmac. förste Aargang, Nr. 32, p. 261.

cyan bedingt. Die Erfahrungen, welche Thaulow aus den Eigenschaften dieses Salzes im Allgemeinen gewonnen hat, werde ich bei den Salzen anführen, und ich will mich hier nur bei dem entwickelten Gas und dem Paracyan aufhalten.

Das *Gas* hat nach den von Thaulow damit angestellten Versuchen dieselbe Zusammensetzung und dasselbe specif. Gewicht wie Cyangas; aber es besitzt einen characteristisch verschiedenen Geruch und es äussert eine stark reizende Einwirkung auf die Schleimhäute in der Nase und Luftröhre, und nach Einathmung von Luft, die mit einer sehr geringen Menge davon gemengt ist, erfolgt Uebelkeit und Erbrechen *).

Bei — 4° lässt es sich ohne vergrösserten Druck zu einem farblosen Liquidum condensiren, welches in einer sich erhöhenden Temperatur seine Gasform wieder annimmt. Wasser löst das 4fache seines Volums von dem Gas bei + 15° auf, aber diese Lösung zersetzt sich bald, sie röthet dann Lackmuspapier und setzt Paracyan ab. Dagegen kann eine Lösung, die nur 1 Volum von dem Gas absorbirt enthält, lange Zeit unverändert aufbewahrt werden. In einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gibt es einen weissgrauen Niederschlag. Von Kalilauge wird das Gas absorbirt, und eine verdünnte Lauge bekommt dadurch eine gelbe Farbe, eine concentrirte wird dagegen braun und setzt Paracyan ab. Sättigt man gelb gewordene verdünnte Kalilauge so genau wie möglich mit Salpetersäure, so bil-

*) Das so entwickelte Cyangas enthält Silber, vielleicht in Form von $Ag\text{Є}y^2$; beim Verbrennen setzt es einen Silberspiegel ab. Wr.

det sie, wenn man dann ein aufgelöstes Eisenoxyd-Oxydulsalz hinzufügt, kein Berlinerblau. Ist die Lösung des Eisensalzes concentrirt, und das freie Alkali der Lösung nicht völlig gesättigt worden, so erhält man einen schmutziggrünen Niederschlag, der in der Luft allerdings einen Stich ins Blaue bekommt, welcher aber keine Aehnlichkeit mit Berlinerblau hat. Die Niederschläge, welche in der gelben neutralisirten Kalilösung durch Bleioxydsalze und Silberoxydsalze gebildet werden, sind weiss, und bedeutend löslicher in Salpetersäure wie Cyansilber. Thaulow vermuthet in Folge dieser Verhältnisse, dass dieses Gas eine dritte isomerische Modification von ∈N sei.

Wir kennen auch wirklich drei gleich zusammengesetzte, aber in den Eigenschaften sehr von einander abweichende Chloride von Cyan, so dass es sehr möglich wäre, dass deren Ungleichheit in der ungleichen isomerischen Modification des Cyans, welche in jedem derselben enthalten ist, ihren Grund hat.

Thaulow erhitzte Berlinerblau in einer Retorte und sammelte die gasförmigen Producte davon in einer Vorlage auf, wobei das Gas, welches sich nicht condensirte, vollständig von Kali aufgenommen wurde. In der Vorlage und in dem Retortenhalse bildeten sich braune Krystalle von einem Ammoniumsalz, welches mit Metallsalzen dieselben Reactionen hervorbrachte, wie das mit dem Gas von Cyansilber gesättigte Kali. In der Vorlage befand sich ausserdem eine braune Lösung von diesem Salz in Wasser. Dieses Ammoniumsalz roch nach Ammoniak, war aber in der Krystallform nicht dem Cyanammonium ähn-

lich, und es bedurfte zur Verflüchtigung eine viel höhere Temperatur wie dieses.

Das *Paracyan* wird erhalten, wenn man das Paracyansilber mit verdünnter Salpetersäure behandelt, in welcher sich das Silber auflöst mit Zurücklassung eines schwarzbraunen Pulvers, welches jedoch noch silberhaltig ist, und aus dem es so nicht möglich ist, alles Silber auszuziehen, ohne gleichzeitig das Paracyan zu zerstören. Wird der Rückstand gut ausgewaschen, getrocknet und mit einer Menge concentrirter Schwefelsäure übergossen, so löst er sich darin zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, aus der sich, wenn man sie in Wasser tropft, reines Paracyan niederschlägt, während das Silber in der Lösung zurückbleibt. Nach dem Trocknen ist es braun und pulverförmig. Es ist unlöslich in Wasser und in Alkohol, aber es löst sich kalt in concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, so wie auch in kaustischem und kohlensaurem Alkali. Die Lösungen sind braun gefärbt.

Thaulow gibt an, dass der Rückstand von Berlinerblau und von Cyaneisenblei, nachdem sie erhitzt worden sind, bis das erwähnte Feuer-Phänomen stattgefunden hat, durch anfängliche Behandlung mit Salpetersäure und nachherige Auflösung in concentrirter Schwefelsäure eine braune Flüssigkeit liefert, aus der durch Wasser Paracyan niedergeschlagen wird.

Ich habe Cyaneisenblei und Cyaneisenkalium untersucht und die geglüheten Rückstände derselben nach der vorgeschriebenen Methode behandelt; aber als ich die Säure durch einen Trichter, in dessen Rohr Asbest eingebracht worden war,

filtrirte, ging eine wenig gefärbte Flüssigkeit durch, aus der durch Wasser kaum eine Spur von Paracyan gefällt wurde. In dem Trichter blieb Kohle zurück, welche, ausgewaschen und mit kalkhaltigem Kalihydrat geglüht, keine Spur von Ammoniak gab. Es ist also immer am sichersten, dass man Cyansilber zu dieser Bereitung anwendet. Das Silber bekommt man immer wieder.

Verwandlung des Paracyans in Kiesel.

Auch in Amerika sind Versuche angestellt worden, um Brown's vermeintliche Entdeckung der Verwandlung des Paracyans in Kiesel zu prüfen. Mitchell und Clark Hare*) haben in dieser Beziehung ausführliche Versuche angestellt, und diese haben ein vollkommen verneinendes Resultat gegeben. Bei einem Versuche, der lange Zeit in hoher Temperatur fortgesetzt wurde, verwandelte sich das Paracyan ganz und gar in Stickgas und in Kohlenoxydgas, und das Gefäss war, ungeachtet eines geringen Luftwechsels darin, ganz leer geworden.

Cyanwasserstoffsäure.

Ueber die Cyanwasserstoffsäure, insbesondere so wie sie zu pharmaceutischen und medicinischen Zwecken bereitet wird, sind mehrere Arbeiten mitgetheilt worden. Winckler**) hat vorgeschrieben, 120 Gr. reines und fein geriebenes Cyaneisenkalium in einer passenden tubulirten Retorte mit 240 Gr. von einer Lösung von Phosphorsäure von 1,25 specif. Gewicht und mit 480 Gr. 80procentigem Alkohol zu vermischen. Das Gemisch wird 24 Stunden lang in Ruhe gelassen und während der Zeit häufig umgeschüttelt.

*) Silliman's Amer. Journ. etc. XLII, 193.

**) Pharmac. Centr. Blatt. 1842, S. 331.

Dann wird eine tubulirte Vorlage angelegt, welche 120 Gr. von demselben Alkohol enthält, und dieselbe während der Destillation wohl abgekühlt. Von dem Tubulus geht ein enges Glasrohr in einen engen Glascylinder, welcher 30 Gr. von demselben Alkohol enthält. Die Destillation wird dann so lange fortgesetzt, als noch etwas Flüssiges übergeht, das Destillat mit dem Alkohol des Rohrs vermischt, die Vorlage mit Alkohol nachgespült und auch dieser dem Destillat hinzugefügt, so dass es im Ganzen 720 Gr. wiegt. Dasselbe enthält dann auf 100 Gr. 2,062 Gr. Blausäure, und wird bei wiederholten Bereitungen immer gleich erhalten. Das Destillat ist frei von Ameisensäure, aber es zersetzt sich sehr rasch, wenn man es nicht mit einer gewissen geringen Quantität Schwefelsäure vermischt.

Eine weit werthvollere Arbeit hierüber ist von Wackenroder *) ausgeführt werden. Derselbe hat gezeigt, dass die Anwendung von Phosphorsäure gerade dadurch, dass dieselbe eine ameisensäurefreie Blausäure hervorbringt, ein Präparat liefert, welches nicht aufbewahrt werden kann und deshalb werthlos ist, während dagegen die Blausäure, welche mit Schwefelsäure bereitet wird, eines, um mich seiner eignen Worte zu bedienen, der unveränderlichsten pharmaceutischen Praeparate ist, die man kennt. Diese Unveränderlichkeit schreibt er der Ameisensäure zu, deren Quantität doch so geringe ist, dass sie in diesem Falle kaum in Betracht gezogen zu werden verdient. Seine Bereitungsmethode dieser

*) Pharmac. Centr. Blatt. 1842, S. 418 und 482.

Säure ist folgende: Man wählt eine Retorte von Glas, die 11 bis 12 Unzen Wasser fasst, bringt in dieselbe 10 Grammen reines Cyaneisenkalium und 12 Grammen concentrirter, salpetersäurefreier Schwefelsäure, die vorher mit 20 Grammen Wassers verdünnt worden ist, und stellt die Retorte so tief in ein Sandbad, dass der Sand die ganze Kugel bedeckt. Der Retortenhals wird schräg aufwärts gerichtet, um zu verhindern, dass sich das, was durch Sprützen hinaufgeworfen wird, mit dem Destillat vermischen kann. Die Oeffnung des Halses ist mit einem guten Kork verschlossen, durch welchen ein längeres Glasrohr geht, welches gleich vor dem Kork so gebogen ist, dass es eine nach unten gehende Richtung nimmt. Das andere Ende dieses Rohrs wird durch einen Kork in den Hals einer tubulirten Vorlage geführt, deren Tubulus nach unten gerichtet ist und ebenfalls mit einem Kork versehen wird, in welchem ein gerade niedersteigendes offenes Glasrohr angebracht ist, welches in eine untergesetzte Flasche reicht, die das Wasser enthält, von dem die Cyanwasserstoffsäure aufgenommen werden soll.

Der Zweck dieser Vorrichtung besteht darin, dass wenn sich die Dämpfe, wie es häufig stattfindet, während der Destillation condensiren können und in Folge davon eine Absorption entsteht, die Flüssigkeit in die Vorlage eingesogen wird, ohne in die Retorte zu gelangen. Alles dieses würde auch wohl erreicht werden können, wenn man ein Sicherheitsrohr anwendet, aber dasselbe führt Luft hinein, auf deren Kosten die Cyanwasserstoffsäure zerstört wird. Durch jene Vorrichtung wird das Eindringen der Luft vermie-

den, und wenn die Destillation wieder vor sich geht, so fliesst die Flüssigkeit aus der Vorlage wieder in die Flasche.

Die Flasche, welche zur Aufnahme des Gases dienen soll, muss hoch und schmal sein. Man wiegt in dieselbe 88 Grammen Wasser, und bemerkt auf zwei entgegengesetzten Seiten durch einen Feil- oder Diamantstrich den Standpunkt der Wasserfläche. Dann wird ein Theil von dem Wasser wieder ausgegossen, so dass nur 76 Grammen darin zurückbleiben. Hierauf wird die Flüssigkeit unter das von dem Tubulus der Vorlage herabsteigende Rohr gesetzt, so dass das Rohr bis fast auf den Boden des Wassers reicht. So bald sich dann der Inhalt der Flasche durch das Ueberdestillirte bis zu dem Zeichen für 88 Grammen vermehrt hat, ist die Destillation beendigt. Man hat dann ein Liquidum, welches in 100 Theilen 2 Th. Blausäure enthält, und welches aus reinen Materialien jedes Mal gleich erhalten wird. Die Anwendung von Alkohol an der Stelle eines Theils vom Wasser kann geschehen, aber sie ist unnöthig.

Die Sandkapelle ist von dünnem Eisenblech und ruht auf einem kleinen cylindrischen Ofen von Eisenblech, in welchem die Erhitzung mittelst einer Oellampe mit drei Dochten geschieht, von denen im Anfange nur zwei angezündet werden. Die Destillation dauert 2 bis 2½ Stunde. Von 10 Grammen reinen Cyaneisenkaliums bekommt man auf diese Weise nach einer Mittelzahl von 5 Versuchen = 1,758 Gr. wasserfreier Cyanwasserstoffsäure in 88 Gr. Wasser aufgelöst.

Dies ist jedoch nicht alles, was das Salz nach

der Berechnung geben müsste, wenn es ganz und gar zersetzt würde. Der Rückstand von dieser Destillation ist eine geruchlose, breiförmige Masse, die eine weissgelbe Farbe hat und an der Luft oberflächlich blau wird. Sie enthält saures schwefelsaures Kali, welches in der Flüssigkeit gelöst ist, die ausserdem eine geringe Menge schwefelsaures Eisenoxydul enthält. Uebergiesst man sie mit ausgekochtem Wasser, so löst sich das saure Salz auf, und das Ungelöste kann auf einem Filtrum gesammelt und ausgewaschen werden. Das Wasser opalisirt dabei schwach, gibt eine geringe Spur von Schwefelsäure zu erkennen und färbt Eisenchlorid violett ohne dasselbe zu fällen.

Das Ungelöste besteht nach Wackenroder's Versuchen aus einer bestimmten Verbindung von 2 Atomen Cyankalium, 3 Atomen Eisencyanür und einer noch nicht bestimmten Atomen-Anzahl von schwefelsaurem Kali. Diese Verbindung ist merkwürdig genug, um Gegenstand einer vollständigen Analyse und eines genaueren Studiums ihrer Eigenschaften zu werden. Es ist möglich, dass sich das darin enthaltene Cyan in einer andern isomerischen Modification, wie in dem gewöhnlichen Cyaneisenkalium, befindet.

Die auf diese Weise erhaltene Cyanwasserstoffsäure muss, ungeachtet der Zuverlässigkeit der Methode, von dem Apotheker auf den Gehalt an Blausäure, welchen man darin erwartet, geprüft werden, was am besten geschieht, wenn man eine kleine Probe davon abwiegt und dann nach gewöhnlichen Vorschriften mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt.

	Gefunden.		Atome.	Berechn.	Parnell.
Kohlenstoff	19,85	20,11	8	19,92	20,06
Wasserstoff	0,95	1,22	4	0,81	0,92
Stickstoff	23,16	23,46	8	23,22	23,23
Schwefel	53,12	52,24	8	52,77	52,59
Sauerstoff	2,92	2,97	1	3,28	3,20.

Völckel's relative Atomzahlen weichen von denen von Parnell ab, aber die procentischen Zahlen stimmen ganz überein. Es ist nicht möglich, über die rationelle Zusammensetzung dieses Körpers irgend eine Vermuthung aufzustellen. Er vereinigt sich mit Alkalien, aber unter Erscheinungen, welche anzudeuten scheinen, dass er ein Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen Stoffen ist. Giesst man kaltes kaustisches Kali darauf, so färbt er sich roth, aber das Alkali löst wenig davon auf. Giesst man die alkalische Flüssigkeit wieder davon ab, und behandelt man ihn dann mit Alkohol, so löst sich darin mehr als die Hälfte davon auf. Das, was der Alkohol ungelöst zurücklässt, ist hellgelb. Wird dasselbe mit concentrirtem kaustischen Kali gerieben und das Gemenge dann mit viel Wasser verdünnt, so löst es sich vollkommen auf, so wie auch wenn man es mit einer Lauge von Kali kocht. Die Lösung ist intensiv roth. Säuren fällen es unverändert wieder aus. Kocht man die Lösung lange Zeit, so wird sie heller und zuletzt blassgelb. Säuren fällen darauf unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas einen hellgelben Körper aus, und die Flüssigkeit enthält dann freie Schwefelcyanwasserstoffsäure. Mit Kalium vereinigt er sich beim Erhitzen mit Feuererscheinung und mit Entwickelung von einer brennbaren Gasart. Die Ver-

bindung ist ein Gemenge von Schwefelkalium, Cyankalium und Schwefelcyankalium. Man sieht, dass die Metamorphosen dieses Körpers genauer studirt zu werden verdienen; vielleicht kommt man dann seiner rationellen Zusammensetzung auf die Spur. Will man sich eine Vermuthung nach Völckel's Atomzahlen erlauben, so würde er bestehend angenommen werden können aus:

1 Atom Cyansäure	$= 2C$		$+ 2N$		$+ O$
1 At. Schwefelcyan	$= 2C$		$+ 2N$	$+ 2S$	
2 At. Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure . . .	$= 4C$	$+ 4H$	$+ 4N$	$+ 6S$	
	$= 8C$	$+ 4H$	$+ 8N$	$+ 8S$	$+ O.$

Leitet man Chlorgas in eine Lösung von Schwefelcyankalium in wenig Wasser, so erhitzt sich das Gemenge zuletzt bis zum Sieden; dabei entwickeln sich Cyangas und Schwefelcyanwasserstoffsäure, und es schlägt sich ein gelber Körper nieder, der 1 Atom Schwefel mehr, als der vorhergehende, oder 9 Atome enthält. Derselbe Körper wird auch erhalten, wenn man Schwefelcyankalium in der Wärme mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Wird Schwefelcyankalium in feuchtem Chlorgas erhitzt, so bekommt man eine kleine Portion von demselben Körper sublimirt. Chlorgas verwandelt in gewöhnlicher Lufttemperatur das neunte Schwefelatom in Chlorschwefel und lässt die vorhergehende Verbindung übrig.

Bor. Fluorborsäure.

Bekanntlich wird Fluorborgas von Wasser absorbirt, unter Abscheidung einer Portion Borsäure und unter Bildung einer Verbindung von 1 Atom Fluorwasserstoffsäure mit 1 Atom Borsu-

superfluorid, in welcher der Wasserstoff gegen Metalle ausgewechselt werden kann. Diese Verbindung ist es, welche ich Borfluorwasserstoffsäure genannt habe. Aber auf einer anderen Seite bekommt man durch Sättigung des Wassers mit gasförmigem Borsuperfluorid ohne Freiwerden von Borsäure eine concentrirte Säure, die im Aeusseren der concentrirten Schwefelsäure ähnlich und von Thénard und Gay-Lussac Fluorborsäure genannt worden ist, und welche ebenfalls eigenthümliche Salze mit Basen bildet. Welcher Unterschied existirt zwischen diesen beiden Säuren? Diese Frage habe ich durch Versuche zu erforschen gesucht *). Da diese flüssige Säure erhalten wird, wenn man krystallirte Borsäure in kleinen Portionen nach einander in concentrirter Fluorwasserstoffsäure auflöst, so war es ganz natürlich zu vermuthen, dass sie eine chemische Verbindung von wasserhaltiger Borsäure mit Fluorwasserstoffsäure sein werde. Ist aber dies der Fall, so würden die Salze dieser Säure aus einer Verbindung von einem borsauren Salz mit einem Fluorür bestehen, und sie müssten dann durch unmittelbare Vereinigung von zwei solchen Salzen in dem Verhältnisse erhalten werden können, dass 1 Atom Borsäure in dem borsauren Salze 3 Atomen Fluorür entspricht. Dies findet auch wirklich statt. Ein Atomgewicht neutralen borsauren Natrons und 3 Atomgewichte Fluornatrium wurden zusammen in siedendem Wasser aufgelöst und die Lösung der Verdunstung überlassen. Sie lieferte dabei von Anfang bis zu Ende

*) K. Vet. Akad. Handl. 1842, p. 27.

Krystalle ein und desselben Salzes, welches aus $\dot{Na}\ddot{B} + 3NaFl + 8\dot{H}$ bestand. Auf dieselbe Weise wurde aus Borax mit 6 Atomgewichten Fluornatrium ein Salz erhalten, welches dem ersteren in der Krystallform ähnlich war, und welches aus $\dot{Na}\ddot{B}^2 + 6NaFl + 22\dot{H}$ zusammengesetz war. Dieses letztere Salz kann auch als aus $(\dot{Na}\ddot{B} + 3NaFl) + (\dot{H}\ddot{B} + 3NaFl) + 21\dot{H}$ zusammengesetzt betrachtet werden. In diesem Falle müsste auch das in dem letzten Gliede vorausgesetzte Salz existiren. Ich löste daher 1 Atomgewicht krystallisirte Borsäure und 3 Atome Fluornatrium in siedendem Wasser auf und erhielt aus der Lösung ein Salz, welches von Anfang bis zu Ende von gleicher Beschaffenheit daraus anschoss. Die beiden ersten Salze fatiscirten in warmer Luft, das letzte dagegen nicht. Wenn die fatiscirenden Salze geschmolzen und dann langsam erkalten gelassen wurden, so krystallisirte Fluornatrium aus dem länger fliessenden Borat aus. Durch Lösung in kaltem Wasser wurde das letztere von den schwerer löslichen Fluornatrium-Krystallen ausgezogen, wurden sie aber mit Wasser gekocht, bis sie sich gelöst hatten, so wurde das Doppelsalz wieder erhalten.

Ich bereitete eine wasserhaltige Fluorborsäure mit einem geringen Ueberschuss an Fluorwasserstoffsäure, concentrirte sie anfangs durch Abdunstung und nachher durch ein eine halbe Stunde lang fortgesetztes Sieden in einem bedeckten Platintiegel, und liess sie dann über concentrirter Schwefelsäure erkalten. Sie hatte bei $+18^0$ ein specif. Gewicht von 1,5842. Durch Sättigung

mit im Ueberschuss zugesetztem Bleioxyd, Trocknen und Glühen verlor sie eine Quantität Wasser, welche der Formel $\ddot{B} + 3HFl + 2\dot{H}$ entspricht. Es ist wahrscheinlich, dass die von J. Davy beschriebene Säure, welche erhalten wird, wenn man Wasser mit Borsuperfluoridgas übersättigt und den Ueberschuss durch Kochen wieder austreibt, nur 1 Atom Wasser enthält.

Cyanartige Verbindungen des Bors und des Kiesels mit Stickstoff.

Balmain *) hat einige recht interessante Versuche beschrieben, aus denen zu folgen scheint, dass Bor und Kiesel mit Stickstoff Verbindungen hervorbringen können, welche die Salzbilder-Natur des Cyans haben. Wenn 7 Gewichtstheile wasserfreier Borsäure und 20 Theile Cyankalium, in Gestalt von feinem Pulver gemengt, in einem wohl bedeckten Tiegel, aus dem jedoch Gas einen Austritt haben kann, der Weissglühhitze ausgesetzt werden, so bleibt eine nach dem Erkalten weisse, poröse Masse zurück, von der man einen Theil durch die Gasentwickelung unter den Deckel und an die Seiten des Tiegels geworfen findet. Die Proportionen in diesem Gemenge sind so beschaffen, dass der Kohlenstoff in dem Cyankalium gerade hinreicht, um die Borsäure zu reduciren und mit deren Sauerstoff Kohlenoxydgas zu bilden. Die Masse wird dann herausgenommen, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. In diesem Zustande ist sie eine weisse, poröse, leichte Masse, die sich ohne Schwierigkeit leicht zu Pulver zerdrücken lässt. Sie ist unschmelzbar, unlöslich in kaltem und siedendem Wasser, in kalter kaustischer Kalilauge,

*) Phil. Mag. XXI, 270.

Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser. In der Reductionsflamme vor dem Löthrohr verändert sie sich nicht und färbt auch die Flamme nicht, aber in der Oxydationsflamme ertheilt sie derselben eine stark grüne Farbe und schmilzt allmälig zu einer klaren Perle, die beim Erkalten klar bleibt. Mit chlorsaurem Kali detonirt sie mit grün gefärbtem Feuer, so wie auch mit Salpeter. Kalium und Natrium wirken, wenn man sie damit erhitzt, nicht darauf. Chlor wirkt auch nicht darauf, selbst nicht beim dunklen Rothglühen. Jod, Schwefel und Quecksilberchlorid können davon absublimirt werden. Sie verändert sich nicht durch starkes Glühen in Wasserstoffgas. Aber schon vor der Glühhitze wird sie durch Wassergas zersetzt, und während sich Ammoniak entwickelt, bleiben Kali und Borsäure zurück. Mit allen Körpern, die in höherer Temperatur Wasser zurückhalten, z. B. Kalihydrat, wasserhaltige Phosphorsäure, Kalkhydrat, bringt sie Borsäure, Kali und Ammoniak hervor.

Balmain betrachtet sie, in Bezug auf die zu ihrer Bereitung angewandten Quantitäten von Borsäure und Cyankalium, als aus $3K + B^2N^5$ zusammengesetzt. Aber da bei den angewandten Proportionen gewöhnlich Cyankalium übrig bleibt, welches ausgewaschen werden muss, so kann sich der Kohlenstoff in Kohlensäure oder eine Portion von dem Kalium in Kali verwandelt haben, und natürlicher ist es zu vermuthen, dass die Verbindung $K + BN$ sei.

Balmain erwähnt ziemlich undeutlich eines Körpers, der erhalten werden soll, wenn man den vorhergehenden mit Kali schmilzt, die Masse

in Wasser auflöst, mit Salzsäure übersättigt und lange Zeit kocht, wodurch er in Gestalt einer weissen, faserigen Substanz niederfällt.

Ein Theil wasserfreier Borsäure und $2\frac{1}{2}$ Th. Cyanzink geben durch starkes Glühen auf dieselbe Weise, aber leichter, eine weisse Verbindung von Zink mit Stickstoffbor, welche eben so unangreifbar ist, wie die Kaliumverbindung.

Wird dieser Körper mit den Chloriden von Blei und von Silber gemengt und streng geglüht, so verflüchtigt sich Chlorzink, und es bleiben die entsprechenden Verbindungen von Blei und von Silber zurück.

Aus Quecksilbercyanid und Borsäure wurde durch Erhitzen in einer Retorte viel Cyangas erhalten, aber auch ein weisses Sublimat, welches sich in Wasser und in Alkohol löste, und von dem vermuthet wird, dass es aus Quecksilber und Stickstoffbor bestehe.

Ein Gemenge von 6 Theilen Kieselsäure und 13 Th. Cyankalium gab, wenn es auf dieselbe Weise erhitzt wurde, eine spröde, poröse, glasartige Masse, die, nachdem sie gut ausgewaschen worden war, durch Zusammenschmelzen mit Kalihydrat Ammoniak lieferte.

Die Luft. Untersuchung derselben in geschlossenen Räumen.

Leblanc *) hat unter Dumas's Leitung Untersuchungen über die Luft aus verschiedenen, theils geschlossenen und theils sehr zahlreich mit Menschen gefüllten Räumen angestellt, und die Resultate von nicht weniger als 20 Analysen der Luft von verschiedenen Orten mitgetheilt. Ich muss in Rücksicht auf die Einzelheiten auf die

*) Ann. de Ch. et de Phys. V, 223.

Abhandlung verweisen und nur das Folgende daraus im Allgemeinen anführen: Im Gewächshause des Jardin des Plantes war die Luft frei von Kohlensäuregas oder enthielt nur eine Spur davon, und der Gehalt an Sauerstoffgas stieg bis auf 23 Procent. Im Uebrigen zeigte es sich, dass der Kohlensäuregehalt der Luft aus Räumen, in welchen sich viele Menschen aufhielten, um 4 Zehntausendtheile von seiner gewöhnlichen Quantität vergrössert war, in ungleichen Verhältnissen, aber selten so, dass er 1 Procent entsprach, und dass dadurch der Sauerstoffgasgehalt gewöhnlich in demselben Verhältnisse vermindert gefunden wurde.

Durch Versuche mit einer mit reinem Kohlensäuregas gemengten Luft ergab es sich, dass ein Hund, wiewohl unter Uebelbefinden einen Gehalt von 30 Procent Kohlensäuregas vom Volum der Luft vertragen konnte, ohne davon getödtet zu werden. Auch Menschen können eine Einmengung von 6 Procent Kohlensäuregas, wenn dieses rein ist, vertragen; ist dasselbe aber mit Kohlendunst entstanden, so tödtet die Luft, auch wenn der Kohlensäuregehalt viel geringer ist. Dies schreibt Leblanc der Gegenwart von Kohlenoxydgas zu, welches, selbst wenn der Gehalt daran nur $\frac{1}{2}$ Procent vom Volum der Luft beträgt, die Symptome vom Kohlendunst bewirken soll. Dies ist jedoch ein Irrthum. Welcher der flüchtige Körper ist, der in dem sogenannten Kohlendunst tödlich wirkt, ist allerdings nicht bekannt, aber es ist ein Körper, der Geruch besitzt, welchen Kohlenoxydgas nicht hat, und er ist ein Product der trocknen Destillation von unvollkom-

men ausgebrannten Theilen des Holzes. Es ist nicht wahrscheinlich, dass in den Ländern, wo im Winter grosse Haufen von glühendem verkohlten Holz in Kachelofen eingeschlossen werden, um allmählig auszubrennen, und wo die Producte davon in die Zimmer treten, nicht auch eine Portion Kohlenoxydgas gebildet werden sollte, und dennoch ist man niemals dem Kohlendunst ausgesetzt, wenn man beim Verschliessen der Klappe die Vorsicht beobachtet, die Nase über den aufsteigenden Luftstrom zu halten, ehe man die Ofenthüre schliesst, und, wenn derselbe nicht geruchlos ist, die Klappe wieder zu öffnen, und diese nicht eher vorzuschieben, als bis der aufsteigende Luftstrom geruchlos ist, worauf dann auch die Ofenthüre verschlossen wird.

Nach Zeitungsnachrichten hat einer von Dumas's Schülern, Levy, in Dänemark Versuche über die Zusammensetzung der Luft angestellt und gefunden, dass die Luft, wenn sie über der See, und besonders nahe über dem Wasserspiegel eingesammelt wird, reicher an Sauerstoffgas ist, wie höher hinauf oder über der Erde. Angaben von solcher Beschaffenheit müssen durch Personen von anerkannter Geschicklichkeit bestätigt werden, ehe sie als ein Fortschritt unserer Kenntnisse aufgenommen werden können.

Hohofengas. Ueber die Zusammensetzung der Gase, welche sich in Hohöfen bilden, die mit verschiedenen Brennmaterialien gespeist werden, so wie auch über deren Anwendbarkeit sind vortreffliche Untersuchungen von Ebelmen *) ausgeführt wor-

*) Annal. des Mines, XX, 350.

den, in Betreff welcher ich jedoch auf die Abhandlung verweisen muss, da der allgemeine Vorgang bei der Bildung dieser Gase bereits schon durch die Versuche von Bunsen (Jahresb. 1840, S. 72) ausgemittelt worden ist. Ebelmen's Arbeit enthält mehrere wichtige Umstände für die Lehre von den Hohöfen.

Metalle. Fällungen von Legierungen auf hydroelektrischem Wege.

Ruolz *) hat gezeigt, dass man, bei Anwendung der hydroelektrischen Reduction zur Ueberziehung eines Metalles mit einem anderen, eine Legierung von zweien niederschlagen kann, wenn die Flüssigkeit zwei Metalle aufgelöst enthält. Aber dazu ist erforderlich, dass sie sich in einem gewissen relativen Verhältnisse aufgelöst befinden, welches nicht von den Proportionen in der Legierung abhängt, sondern von der ungleichen Leichtigkeit, mit welcher jedes Metall reducirt wird, so dass das weniger leicht reducirbare Metall in einem danach ermässigten viel grösseren Verhältnisse, als das leichter reducirbare, in der Lösung vorhanden sein muss. Wenn man in 5000 Theilen Wasser so viel Cyankalium auflöst, dass die Flüssigkeit bei + 25° nach Beaume's Salzwage 5° (1,0256 specif. Gewicht) hat, die Lösung bis zu + 60° erhitzt und dann darin 30 Th. trocknes Cyankupfer und 10 Th. Zinnoxyd auflöst, wobei sich wenig metallisches Zinn pulverförmig abscheidet, so besitzt diese Lösung die Eigenschaft, eingetauchte Eisenstücke, die mit einer elektrischen Säule von constanter Wirkung in gehörige Verbindung gebracht worden sind, mit Bronce (Kanonenmetall) zu

*) L'Institut, Nro. 450, p. 279.

überziehen. Ruolz glaubt, dass dies bei Eisenwaaren, die dem Rosten ausgesetzt sind, vortheilhaft angewandt werden könnte.

Höhere unbekannte Oxyde verschiedener Metalle.

Playfair *) hat Resultate von Versuchen mitgetheilt, die er über höhere Oxydationsgrade der Metalle angestellt hat, und glaubt solche von Kupfer, Eisen und Zink entdeckt zu haben. Ueber die Bereitungsweise derselben ist bis jetzt nichts angegeben worden. Die von Thénard beschriebenen Superoxyde betrachtet er als Verbindungen von gewöhnlichen Oxyden mit Wasserstoffsuperoxyd. Wenn seine Abhandlung später erschienen sein wird, werden wir darauf zurückkommen.

Früher unbekannte Metallsäuren.

Auf ähnliche Weise hat Fremy **) angezeigt, dass er Metallsäuren von Eisen, Zinn, Kupfer, Zink, Blei und Aluminium hervorgebracht habe, aber mit Ausnahme der Eisensäure und vielleicht auch der Kupfersäure, sind die übrigen nichts anderes, als bekannte Oxyde, verbunden mit den stärkeren Salzbasen, von denen er früher unbekannte Verbindungen entdeckt und genauer studirt hat. Die Bereitungsmethode derselben besteht im Allgemeinen darin, dass man das Oxyd oder dessen Hydrat mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali übergiesst und Chlorgas einleitet, wodurch chlorigsaures Kali gebildet wird, welches in dieser concentrirten Form kräftig auf das Metalloxyd einwirkt, wodurch dasselbe sich höher oxydirt und dann mit dem freien Alkali vereinigt. Ich halte es nicht

*) L'Institut. Nr. 463, p. 460.

**) Daselbst, Nr. 450, p. 101, und Nr. 468, p. 441.

für angemessen, aus diesen kurzen Notizen, die eigentlich nur vorläufige Anzeigen für die französische Academie der Wissenschaften sind, etwas besonders anzuführen, da ich nach Herausgabe der Arbeit jedenfalls auf einen vollständigen Bericht darüber wieder zurückkommen muss.

Kalium. Atomgewicht.

In Betreff des Atomgewichts vom Kalium weise ich auf das zurück, was ich beim Atomgewicht des Chlors (S. 55) angeführt habe.

Bildung des Ammoniaks.

Reiset *) hat gezeigt, dass aus einem Gemenge von Wasserstoffgas und Stickoxydgas, wenn man es durch ein Rohr über erhitztes Eisenoxyd leitet, ein wenig Wasser und in solcher Menge Ammoniak gebildet wird, dass er mit dem, was sich in Zeit von einer halben Stunde bildete, 25 Grammen rauchender Salzsäure sättigen konnte. Das Eisenoxyd übt hier nur einen katalytischen Einfluss aus, und es wird nicht reducirt, so lange kein Ueberschuss von Wasserstoffgas vorhanden ist.

Calcium. Atomgewicht.

Dumas **) hat zu zeigen gesucht, dass das Atomgewicht des Calciums ein gerades Multiplum von dem Aequivalent des Wasserstoffs sei. Er hatte einen ausgezeichnet klaren Krystall von Kalkspath von Island erhalten, welcher nach seiner Analyse bestand aus:

Kohlensaurer Kalkerde	99,970
Kieselsäure	0,013
Eisenoxyd	0,017
Talkerde, eine Spur	
	100,000.

*) Journ. de Pharm. et de Chim. II, 257.

**) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 460.

Durch Glühen kaustisch gemacht gab derselbe bei 3 Versuchen 56,12, 56,06 und 56,04 Kalkerde, wonach er das Atomgewicht des Calciums genau 20 Mal so gross berechnet, wie das Aequivalent des Wasserstoffs $= 12,5 \times 20 = 250$.

Erdmann und Marchand *) haben sogleich die Richtigkeit auch dieser Angabe von Dumas bestätigt. Sie haben Chlorcalcium krystallisirt, die Krystalle in Wasser aufgelöst, die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, den Niederschlag nach dem Auswaschen zwischen $+160^0$ und $+180^0$ getrocknet, und gewogene Quantitäten davon durch Glühen kaustisch gemacht. Als Mittelzahl von 4, wenig unter sich variirenden Versuchen fanden sie 56 Kalkerde und 44 Kohlensäure, wonach sie das Atomgewicht Calciums gerade zu 250 berechnen, was um 6 von dem bisher angenommenen abweicht.

Das bisher angenommene, $= 256$, war berechnet nach einem von mir vor beinahe 34 Jahren angestellten Versuche über die Zusammensetzung des Chlorcalciums. 3,01 Gr. geschmolzenen Chlorcalciums hatten 7,75 Gr. geschmolzenen Chlorsilbers gegeben **). — In Folge eines Fehlers beim Abschreiben dieser Zahl zu 7,73 war dieses Atomgewicht späterhin zu hoch berechnet worden; denn da aus 3,01 geschmolzenen Chlorcalciums 7,75 geschmolzenen Chlorsilbers erhalten worden waren, so ist das Atomgewicht des Calciums $= 254,56$. Aber Chlorcalcium kann für eine richtige Atombestimmung des Calciums nicht

*) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 472.

**) Abhandl. i fysik, Kemi och Mineralogi. III, 269.

zu Grunde gelegt werden, weil sich darin, wenn man die letzten Wasserportionen in höherer Temperatur daraus entfernt, eine kleine Portion Calcium auf Kosten des Wassers oxydirt, so dass Salzsäure weggeht und die Lösung des Salzes basisch ist und deutlich auf freie Kalkerde reagirt. Es ist daher ziemlich deutlich, dass dieses Atomgewicht zu hoch ausgefallen sein musste. Ungeachtet es also entschieden zu sein schien, dass das Atomgewicht des Calciums niedriger sei, als es bisher angenommen wurde, und dass die nun angeführten Versuche von diesem Gesichtspunkte aus ein sehr wahrscheinliches Resultat gegeben hätten, so bekenne ich doch, dass ich, bei aller Achtung für die Chemiker, welche sie angestellt haben, zu Zahlenresultaten wenig Vertrauen hatte, die mit einer vorgefassten Meinung gesucht wurden, deren Richtigkeit man nicht prüfen sondern beweisen will. Man übersieht Alles, was zu einem anderen Resultate führen kann, als zu dem, was man zu erhalten wünscht, und erkennt in der Uebereinstimmung desselben mit der Hypothese die Bürgschaft für die Richtigkeit. So z. B. vermisst man bei Erdmann's und Marchand's Versuchen die Erwähnung des Verdachts, ob ihr kohlensaurer Kalk nicht Talkerde enthalten habe, mit der die Kalkerde mehr oder weniger verunreinigt überall in der Natur vorkommt. Löst man krystallisirtes oder selbst bis zum glühenden Fluss geschmolzenes Chlorcalcium in Wasser auf, und vermischt man die klare Lösung mit Kalkwasser, so bekommt man einen Niederschlag von Talkerde, der niemals vermieden werden kann, wenn man nicht vorher die Lösung

mit ein wenig Kalkmilch digerirt, bis sie stark alkalisch reagirt, wodurch sich Talkerdehydrat mit Kalkerdehydrat verbunden vollkommen niederschlägt. — Aus einer so erhaltenen talkerdefreien Lösung fällte ich kohlensaure Kalkerde durch eine Lösung von Ammoniumoxyd-Sesquicarbonat; der Niederschlag, welcher unter starkem Aufbrausen entstand, wurde anfangs auf einem Filtrum gewaschen, nachher aber in einem Glasgefässe, in welchem er so oft wiederholt mit reinem Wasser durchmischt wurde, bis dasselbe nach erfolgter Klärung und nach dem Abgiessen nicht mehr das geringste Merkmahl von Trübung durch salpetersaures Silberoxyd hervorbrachte; dann wurde der Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt und 24 Stunden lang bei + 80° getrocknet. 6 Grammen von dem so getrockneten Niederschlage wurden darauf in einem Rohr von $\frac{1}{8}$ Zoll inwendigen Durchmessers in einem Oelbade eine Stunde lang in einer Temperatur von + 180° bis + 190° erhalten, ohne dass er etwas an Gewicht dabei verlor. Als ich nun diesen kohlensauren Kalk, unter Beobachtung der für die Wägung der Kohlensäure erforderlichen Umstände, zur Kausticirung anwandte, bekam ich eine vollkommen kohlensäurefreie Kalkerde, aber stets einen grösseren Verlust an Gewicht, wie Erdmann und Marchand, und niemals genau denselben bei zwei Versuchen.

Ich beschloss daher einen Gegenversuch in einer kleinen Retorte zu machen, und dabei machte ich die Beobachtung, dass sich, wenn das Kohlensäuregas anfing wegzugehen, Wasserdämpfe in dem Retortenhalse zeigten. Dieselben konnten

nur von der in den Krystallkörnern des kohlensauren Kalks eingeschlossenen Mutterlauge herrühren, die sich zu meiner Verwunderung keinen Ausweg in der hohen Trocknungs-Temperatur gebahnt hatte. Ich löste deshalb ein wenig von dem kohlensauren Kalk in Salpetersäure auf, und erhielt durch Vermischung der Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd einen deutlichen Niederschlag von Chlorsilber.

Jetzt löste ich den so erhaltenen kohlensauren Kalk in reiner Salpetersäure auf und fällte die Lösung mit Sesquicarbonat von Ammoniumoxyd. Der wie vorher gewaschene und getrocknete Niederschlag gab einen grösseren Verlust, wie die ersteren Versuche. Es war also klar, dass auf diese Weise bereiteter kohlensaurer Kalk keinen Begriff von dem Atomgewicht der Kalkerde geben kann.

Ich wählte daher einen anderen Ausweg und liess ein bestimmtes Gewicht von der so erhaltenen kaustischen Kalkerde in feuchter Luft und in einem Gefässe, welches auf dem Boden Kalkwasser enthielt, zerfallen, rührte sie dann mit Wasser sehr wohl an, setzte eine abgewogene Portion concentrirter destillirter Schwefelsäure *) hinzu, die mit ihrem doppelten Volum Wasser vorher verdünnt worden war, verdunstete und glühete den Rückstand so lange, bis der Tiegel nichts mehr an Gewicht verlor. Es bildet sich nämlich, wenn der Ueberschuss an Schwefelsäure verdun-

*) Diese Säure liess auf 12 Grammen, welche im Platintiegel verdunstet wurden, 1 Milligramm geglüheten Rückstand zurück, für welchen bei der Berechnung der Versuche Correction gemacht wurde.

Lösung von Schwefelcalcium, welches durch Reduction des Gypses mit Kohle erhalten worden ist, mit vielem Wasser kocht, die Lösung siedend filtrirt und dann in einer Retorte destillirt, bis ein grosser Theil von dem Wasser übergegangen ist, viel Schwefelwasserstoff entwickelt und dass aus dem Rückstande beim Erkalten Gyps anschiesst. Die von diesem Gyps abgegossene klare Flüssigkeit setzte, wenn sie in einer kleineren Retorte destillirt wurde, bis nur ein kleiner Theil davon noch übrig war, gelbe Krystallnadeln beim Erkalten ab, deren Zusammensetzung $= CaS^5 + 5\dot{C}a + 20\dot{\bar{H}}$ gefunden wurde.

Schwefelstrontium.

Rose untersuchte auch das auf dieselbe Weise bereitete Schwefelstrontium und fand, dass dieses ebenfalls durch Wasser in Strontiumsulfhydrat und in Strontianerdehydrat zersetzt wird.

Beryllium. Atomgewicht desselben und Zusammensetzung der Beryllerde.

Ueber die Zusammensetzung der Beryllerde und über das Atomgewicht des Berylliums sind unter H. Rose's Leitung sehr wichtige Untersuchungen von v. Awdejew *) angestellt worden. Das bisher für das Beryllium angenommene Atomgewicht ist aus der Zusammensetzung der in Wasser löslichen Verbindung abgeleitet worden, welche erhalten wird, wenn man verdünnte Schwefelsäure mit Beryllerdehydrat sättigt, und welche für das neutrale schwefelsaure Salz der Beryllerde gehalten wurde, wogegen man das krystallisirte Salz, welches aus einer Lösung anschiesst, die einen geringen Ueberschuss an Schwefelsäure enthält, und in welchem die Beryllerde mit doppelt so viel Schwefelsäure verbunden ist, als

*) Poggend. Ann. LVI, 101.

zweifach schwefelsaure Beryllerde betrachtete. v. Awdejew stellte durch Glühen eines Gemenges von wasserfreier Beryllerde und Kohle in trocknem Chlorgas Chlorberyllium dar, und fand dasselbe bei der Analyse dem krystallisirten schwefelsauren Salze vollkommen proportional zusammengesetzt, so dass es, da diese Chlorverbindung gerade auf in Salzsäure und in Beryllerde theilbar ist, als die neutrale Verbindung angesehen werden muss, woraus dann wiederum folgt, dass die Beryllerde doppelt so viel Sauerstoff enthalten muss, als wir bisher darin angenommen haben. Durch genaue Analysen sowohl des Chlorids als auch des schwefelsauren Salzes hat er die Zusammensetzung der Beryllerde bestimmt zu:

Beryllium	36,742
Sauerstoff	63,258

Dieser grosse Gehalt an Sauerstoff in einer Salzbasis, die nicht gerade zu den schwächeren gehört, ist sehr ungewöhnlich.

v. Awdejew ist in eine gründliche Untersuchung der Frage eingegangen, ob die Beryllerde als aus 2 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff oder aus 1 Atom von jedem zusammengesetzt betrachtet werden müsse, und hat sich am Ende für die letztere Ansicht aus dem Grunde entschieden, weil in drei Doppelsalzen von Schwefelsäure mit Kali und Beryllerde, so wie von Fluor mit Kalium und Beryllium beide Basen in dem Verhältnisse von 1 Atom einer jeden enthalten sind, dass in dem Aluminat der Beryllerde (dem Chrysoberyll) die Thonerde gerade drei Mal so viel Sauerstoff enthält wie die Beryllerde, und dass ausserdem die Formeln für den Smaragd,

Phenakit und Euclas viel einfacher werden, wenn man die Beryllerde = $\dot{G}$ annimmt. Diese Gründe sind ohne Zweifel für die Beurtheilung von grosser Wichtigkeit; zieht man aber die Frage in eine ausgedehntere Betrachtung, so scheinen sie zur Entscheidung derselben doch noch nicht hinreichend zu sein. Man stösst dabei nämlich auf folgende Puncte: 1) Das Atomgewicht des Berylliums würde niedriger sein, als das irgend eines anderen Körpers, mit Ausnahme des Wasserstoffs, nämlich = 58,04. Dies würde an und für sich keine Schwierigkeiten haben, wenn nämlich die Verbindungen des Berylliums ein in demselben Verhältnisse geringeres specif. Gewicht hätten, denn wir wissen, dass mit einem niedrigen Atomgewicht auch ein niedriges specif. Gewicht verbunden ist. Aber das specif. Gewicht der Beryllerde ist = 2,967 und wenn wir das des Smaragds, = 2,7, mit dem des Euclases, worin $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Beryllerde wie in dem Smaragd enthalten ist, vergleichen, so ist dieses = 3,0, also mit dem vermehrten Beryllerdehalte vergrössert. 2) Zeigt es sich, dass die meisten, um nicht zu sagen alle Basen, die aus zwei Atomen Radical und drei Atomen Sauerstoff bestehen, mit Schwefelsäure in mehreren Verhältnissen zusammentreten zu basischen Salzen, nämlich $\dddot{\bar{R}}\dddot{S}^3$, die neutrale Verbindung, $\dddot{\bar{R}}\dddot{S}^2$, $\dddot{\bar{R}}\dddot{S}$ und endlich $\dddot{\bar{R}}^2\dddot{S}$. Alle diese Verbindungen bildet die Beryllerde gleichwie Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Manganoxyd, Uranoxyd. Dabei ist die zweite Verbindung in der Reihe dieser Salze von allen diesen Basen, auch von der Beryllerde in

Wasser löslich, aber die dritte und vierte sind unlöslich. Dagegen ist mir kein entsprechendes Beispiel von irgend einer der Basen bekannt, die nur 1 Atom Sauerstoff enthalten. Ich glaube, dass dieser Umstand einige Aufmerksamkeit verdient. v. Kobell hat vor einiger Zeit zu zeigen gesucht, dass die Baryterde keine 3 Atome Sauerstoff enthalten könne, weil sie nicht durch kohlensaure Kalkerde gefällt werde. v. Awdejew hat aber in seiner Abhandlung gezeigt, dass sie wirklich dadurch gefällt wird. 3) Das Verhältniss zwischen Beryllerde und Kali in den Doppelsalzen ist in der That eine gute Stütze für die Annahme von $\dot{G}$; aber ein eigentlicher Beweis liegt nicht darin. v. Awdejew führt an, dass er aus 3 Atomen (nach seinem Atomgewicht) schwefelsaurer Beryllerde und 1 Atom schwefelsaurem Kali kein Doppelsalz habe hervorbringen können. Dabei kann erinnert werden, dass dasselbe so leicht löslich sein kann, dass es vielleicht erst nach langer Zeit aus einer concentrirten Lösung angeschossen erhalten wird. Ausserdem wissen wir, dass sich Salze häufig vorzugsweise in anderen Verhältnissen, als zu 1 Atom von jedem vereinigen, z. B. 1 : 1, 1 : $1\frac{1}{2}$, 1 : 2, 1 : 3 und darüber, und das Multiplum ist nicht so selten bei dem Salz, dessen Basis nur 1 Atom Sauerstoff enthält, und ich werde weiter unten in diesem Jahresberichte mehrere Salze anführen, in welchen sich 3 Atome von einem Kalisalz mit 1 Atom von einem Salz vereinigt haben, dessen Basis 3 Atome Sauerstoff enthält; das bekannte Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid sind hierfür wohl bekannte Beweise. Vielleicht lassen sich mit anderen Säu-

ren und einer anderen Basis, als Kali, Verbindungen in veränderten Verhältnissen hervorbringen, aus denen ein anderer Schluss gezogen werden kann. — Ohne also den Analysen von Doppelsalzen das Stimmrecht für die Entscheidung ähnlicher Fragen zu entziehen, will ich nur bemerken, dass sie an und für sich und ohne Stütze von anderen Verhältnissen nothdürftige Beweise sind, mit denen man sich begnügen muss, wenn man keine andere hat, dass sie aber, wenn sie mit anderen Verhältnissen in Widerspruch gerathen, unzuverlässig sind. 4. Graf Schaffgotsch hat das Hydrat der Beryllerde analysirt (Jahresb. 1842, S. 95). Mit der Annahme, dass hier kein gar zu grosser Beobachtungsfehler begangen worden ist, verhält sich der Sauerstoff der Beryllerde zu dem des Wassers = 3 : 4. Ist die Beryllerde = $\dot{G}$, so ist das Hydrat = $\dot{G}^3\dot{H}^4$, was ein sehr ungewöhnliches Verhältniss wäre, ist sie aber = $\dddot{\bar{G}}$, so wird das Hydrat = $\dddot{\bar{G}} + 4\dot{H}$, was nichts Ungewöhnliches einschliesst. 5) Was die Formeln für die natürlichen Verbindungen anbetrifft, so sind sie in beiden Fällen gleich einfach. Für den Chrysoberyll, der ein Aluminat ist, wird die Formel = $\dot{G} + \dddot{\bar{Al}}$ oder $\dddot{\bar{G}} + 3\dddot{\bar{Al}}$; die Formel für den Phenakit wird in dem einen Falle = $\dot{G}^3\dddot{Si}$ und in dem anderen $\dddot{\bar{G}}\dddot{Si}$, die für den Smaragd wird in dem einen Falle = $\dot{G}^3\dddot{Si} + \dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}$ und in dem letztern = $\dddot{\bar{G}}\dddot{Si} + \dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}$, und die des Euclases entweder $2\dot{G}^3\dddot{Si} + \dddot{\bar{Al}}^2\dddot{Si}$ oder = $2\dddot{\bar{G}}\dddot{Si} + \dddot{\bar{Al}}^2\dddot{Si}$; hier ist also kein Grund vorhanden, die eine Formel für wahrscheinlicher zu betrachten, als die andere.

So weit ich es beurtheilen kann, legt das jetzt Angeführte eine fast grössere Wahrscheinlichkeit auf die Ansicht, dass die Beryllerde aus 2 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff besteht = G̈, in welchem Fall das Atom des Berylliums 87,124 und dessen Aequivalent 174,28 wiegt; das Atomgewicht der Beryllerde ist dann 474,28.

Selen. Ausziehung desselben aus Selenmetallen.

Wöhler*) hat folgende Methode angegeben, um Selen aus seinen natürlichen Verbindungen mit Metallen auszuziehen. Das Erz wird zu Pulver gerieben und Kalkspath und andere Carbonate daraus mit Salzsäure ausgezogen, worauf man es wäscht, trocknet und mit einer gleichen Gewichtsmenge stark verkohlten Weinsteins genau vermischt. Das Gemenge wird in einen Tiegel geschüttet, darin mit einer Schicht von grobem Kohlenpulver bedeckt, der Tiegel mit einem Deckel versehen und eine Stunde lang einer mässigen Glühhitze ausgesetzt. Die durchgebrannte Masse wird rasch zu Pulver gerieben, dasselbe auf ein Filtrum gebracht, darauf mit Wasser, welches durch Kochen wohl von Luft befreit worden ist, übergossen, und das Filtrum fortwährend mit Wasser gefüllt erhalten, indem man eine Waschflasche mit ausgekochtem Wasser darüber anbringt, und dieses so lange fortgesetzt, als das Wasser noch gefärbt durchgeht. Das Durchgehende wird auf flachen Schalen aufgefangen und darauf einige Tage lang der Luft ausgesetzt, wodurch sich das Selen niederschlägt und die Flüssigkeit, welche anfänglich roth wie Bier ist, farblos wird. Das Selen wird dann abfiltrirt, gewaschen und destil-

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI, 122.

lirt, wobei ein wenig Selenmetall zurückbleibt. Die alkalische Flüssigkeit enthält ein wenig selenigsaures Kali, weshalb man sie mit schwefliger Säure sättigt, dann mit Schwefelsäure vermischt und kocht, wodurch das Selen reducirt und niedergeschlagen wird.

Ist das Selenmetall Selenblei, so enthält dieses häufig Silber, welches nachher in dem Rückstande gesucht werden muss.

Neue Quelle zur Gewinnung von Selen.

Otto *) hat eine neue Quelle zur Gewinnung des Selens angegeben. Auf der Okerhütte am Rammelsberge hat man eine Einrichtung getroffen, um aus dem schwefligsauren Gas, welches sich beim Rösten bildet, Schwefelsäure zu bereiten, und hat diese Fabrikation im grossen Maasstabe ausgeführt. In dieser Säure setzt sich auf den Boden der Bleikammer, gleich wie ehedem bei der Schwefelsäure-Fabrikation zu Gripsholm, ein rother Schlamm ab, der Selen enthält, ausser Schwefel, Quecksilber, Antimon, Kupfer, Blei, Eisen und wenig Zink. Otto hat daraus 4 Procent Selen erhalten.

Arsenige Säure enthält häufig Antimonoxyd.

Wiggers **) hat bemerkt, dass wasserklare sublimirte arsenige Säure Antimonoxyd enthalten kann. Er legte die klare arsenige Säure in Salzsäure, in der Absicht um sie klar zu erhalten, was aber nicht stattfand, sondern sie wurde darin allmälig trübe. In der wieder abgegossenen Salzsäure wurde ein Gehalt an Antimonoxyd entdeckt. Durch Prüfung der im Handel vorkommenden arsenigen Säure fand er das Antimonoxyd in eini-

*) Ann. d. Ch. u. Ph. XLII, 345.

**) Das. XLI, 347.

gen Sorten, aber nicht in allen. Die Gegenwart des Antimonoxyds gibt sich durch den in der Salzsäure-Lösung entstehenden Niederschlag zu erkennen, wenn man sie mit viel Wasser verdünnt, und durch Schwefelwasserstoff, welches in kleinerer Quantität angewandt zuerst Schwefelantimon mit seiner rothen Farbe niederschlägt.

Verhalten der arsenigen Säure zur Salpetersäure.

Buchner d. Aelt.*) hat angegeben, dass 10 Theile siedender Salpetersäure von 1,23 spec. Gewicht 1 Th. arseniger Säure auflösen, und dass sich dabei rothe Dämpfe entwickeln, die ausweisen, dass man unrichtig angenommen habe, dass die arsenige Säure nicht die Salpetersäure zersetzen könne, um sich in Arseniksäure zu verwandeln. Beim Erkalten fiel ein Theil von dem Aufgelösten pulverförmig wieder nieder. Buchner hat jedoch nicht bemerkt, ob er seine Salpetersäure vorher durch Kochen von salpetriger Säure befreit habe, daher aus diesem Versuche nichts geschlossen werden kann.

Bereitung der Chromsäure.

Warrington**) hat folgende Modification in der Bereitungsmethode der Chromsäure aus zweifach chromsaurem Kali mit Schwefelsäure nach Fritzsche angegeben, hauptsächlich in der Absicht, um die Ausfällung des sauren schwefelsauren Kali's mit der Chromsäure zu vermeiden. Er nimmt 100 Volumtheile einer so gesättigten Lösung von Kalibichromat, dass ein Theil des Salzes beim Erkalten daraus angeschossen ist, und vermischt sie vorsichtig mit 120 bis 150 Volumth. concentrirter Schwefelsäure, die vollkommen blei-

*) Buchn. Repert. Z. R. XXVI, 367.

**) Phil. Mag. XX, 453.

frei sein muss. Während der Vermischung erhitzt sich die Flüssigkeit sehr stark, und während ihres Erkaltens schiesst daraus die Chromsäure in schönen carminrothen Nadeln an, die man durch Abgiessen von dem Liquidum befreit und dann zwischen zwei ebene Platten von unglasirten Porcellan oder zwischen platte trockne Ziegelsteine legt, von denen das Liquidum eingesogen wird, so dass die Krystalle trocken und sehr unbedeutend mit Schwefelsäure verunreinigt darauf zurückbleiben.

Vanadin. Neues Vorkommen desselben.

Schultz *) hat in zwei verschiedenen Eisenerzen aus der Nachbarschaft von Tumnitz in Ober-Schlesien Vanadin gefunden. Dasselbe wurde auch in den Schlacken des bei Myslowitz daraus dargestellten Eisens wiedergefunden. Die Grösse des Vanadingehalts ist nicht angegeben worden. Bodemann **) hat Vanadin und Chrom zusammen in einem Lager von Eisenstein (Eisenoxydhydrat) bei Steinlade am nordwestlichen Rande vom Harz gefunden.

Antimon. Specif. Gewicht desselben.

Scheerer und Marchand ***) haben das specif. Gewicht des Antimons genauer bestimmt, und dasselbe bei ihren Versuchen mit reinem Metall = 6,715 gefunden. Im Allgemeinen ist es zu 6,7 bis 6,85 angegeben worden. Das specif. Gewicht des im Handel vorkommenden Regulus antimonii fanden sie = 6,695 bis 6,698. Das specif. Gewicht lässt sich nicht durch starken Druck vergrössern.

*) Pharmac. Centr. Blatt. 1842, S. 372.
**) Poggend. Ann. LV, 633.
***) Journ. f. pr. Chem. XXVII, 207.

G. Rose *) hat bemerkt, dass Palladium im natürlichen Zustande, gleichwie Iridium (Jahresb. 1843, S. 110), dimorph vorkommt, und dass es gerade dieselben beiden Formen, wie das letztere, annimmt, nämlich entweder Hexaëder, in welcher Form es am meisten in Brasilien gefunden wird, und sechsseitige Tafeln, welche die Form sind, in welcher es am Harz vorgekommen ist.

Palladium. Dimorphie desselben.

Ich habe schon im Vorhergehenden bei dem Atomgewicht des Chlors (S. 60) einige Versuche angeführt, welche zur Bestimmung des Atomgewichts vom Silber angestellt worden sind, nach welchen es gerade zu 1350, anstatt wie es vorher angenommen wurde = 1351,607, ausgefallen ist.

Silber. Atomgewicht desselben.

Ebenso erinnere ich hier an einige daselbst mitgetheilte Angaben über die Ungleichheiten des Quecksilberoxyds, je nach dessen Bereitung auf trocknem oder auf nassem Wege, welche S. 66 angeführt worden sind.

Quecksilberoxyd.

Ueber das specif. Gewicht und über die Zusammendrückbarkeit des Kupfers haben Scheerer und Marchand **) Untersuchungen angestellt. Die grösste Schwierigkeit war, ein dichtes Kupfer zum Wägen zu erhalten. Die vermuthete Eigenschaft des Kupfers, dass es Sauerstoffgas absorbirt und dass es dasselbe, gleichwie das Silber, im Erstarrungsmomente wieder gasförmig abgiebt, schien ihnen sehr wahrscheinlich, da bei einer grossen Menge von ihren Versuchen der Kupferregulus nach dem Erkalten eine warzenförmige Auftreibung auf der Spitze hatte, und

Kupfer. specif. Gewicht desselben.

*) Poggend. Ann. LV, 329.

**) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 193.

unter derselben, wenn es durchgesägt wurde, porös war, was auszuweisen schien, dass diese Auftreibung durch einen gasförmigen Körper im Erstarrungsmomente gebildet werde, von dem die letzten Portionen von der Auftreibung eingeschlossen werden, wenn es erstarrt.

Die beste Bereitungsmethode eines Kupfers, welches dieses Phänomen nicht hervorbringt, besteht darin, dass es mit einem Fluss geschmolzen wird, der nur Kochsalz ist, wodurch das Kupfer mit glatter Oberfläche und in dichter Masse erhalten wurde. Das specif. Gewicht eines solchen Regulus von reinem Kupfer fanden sie = 8,921. Zu Draht gezogenes Kupfer derselben Art hatte 8,933 bis 8,939 specif. Gewicht. Einem Druck von 300,000 Pfund ausgesetzt gewesenes Cement-Kupfer hatte das specif. Gewicht von 8,907 auf 8,931 vergrössert. Das Kupfer bekam durch Ausziehen in feine Drähte ein specif. Gewicht = 8,952, welches das grösste specif. Gewicht war, zu welchem das Kupfer, auch durch Hämmern gebracht werden konnte.

Oxydation des Kupfers beim Glühen.

Anthon *) hat durch Versuche dargelegt, dass sich Kupfer beim fortgesetzten Glühen nur bis zum Oxydul oxydirt, so lange sich noch ein Kern von Kupfer im Innern befindet, wobei sich jedoch die äusserste Schicht des Oxyduls in Oxyd verwandelt, welche Schicht aber nur sehr dünn ist. Aber nachdem sich das Kupfer auch im Innern in Oxydul verwandelt hat, so oxydirt sich dieses fortwährend von Aussen nach Innen zu Oxyd. Diese Beobachtung, welche ich im Uebri-

*) Buchn. Repert. Z. R. XXVI, 216.

gen mit dem wahren Verhalten übereinstimmend betrachte, enthält etwas noch Unerklärtes. Das Oxydul, welches sich zunächst bildet, oxydirt sich in Berührung mit der Luft zu Oxyd, aber diese Oxydschicht nimmt niemals an Dicke zu, so lange im Innern noch Metall vorhanden ist. Die Ursache, weshalb sich der Sauerstoff durch das Oxydul, welches im Uebrigen einen dichten Ueberzug bildet, bis zu dem Metall fortpflanzt, ist nicht recht klar. Existirt wohl eine chemische Verbindung von $\dot{C}u + \dot{C}u$, die sich zwischen dem Metall und dem Oxyd bildet, und welche sich von Aussen reproducirt, worauf sie von Innen reducirt wird? Aber die Sauerstoffquantitäten, welche das Kupfer in diesen Fällen aufnimmt, entsprechen nach Anthon's Wägungsversuchen fast genau denen, welche zur blossen Oxydulbildung erforderlich sind.

Wismuth. Specifisches Gewicht desselben.

Scheerer und Marchand *) haben das specif. Gewicht des chemisch reinen Wismuth = 9,799 gefunden. Das im Handel vorkommende Wismuth besitzt ein specif. Gewicht von 9,783. Bei den Versuchen über die Wirkung, welche Druck auf das specif. Gewicht des Wismuths ausübt, zeigte sich ein Phänomen, welches schwierig zu erklären ist. Unter einem Druck von 100,000 Pfund ging das specif. Gewicht herunter bis auf 9,779, von 150,000 Pfund bis auf 9,655 und von 200,000 bis auf 9,556.

Oxydationsgrade des Wismuths.

Arppe **) hat in L. Svanberg's Laboratorium eine Untersuchung über die Oxydationsstufen

*) Journ. für pract. Chem. XXVI, 209.

**) K. Vet. Akad. Handl. 1842.

des Wismuths ausgeführt, und dabei eine Menge von ungleich gefärbten Oxyden erhalten, von dem schwarzen Suboxyd bis zu einer rothen Wismuthsäure, deren Zusammensetzung noch nicht bekannt ist.

Ich habe in den Jahresberichten 1833, S. 109, und 1834, S. 112, die Versuche über ein Suboxyd von Wismuth angeführt und an demselben Orte, S. 110, der Versuche von Stromeyer erwähnt, welche die Existenz eines Superoxyds darlegen, deren Richtigkeit nachher von Jacquelin in Zweifel gezogen worden ist. Dieser höhere Oxydationsgrad wird durch Behandlung des Wismuthoxyds mit chlorigsaurem Kali erhalten. Arppe beginnt seine Versuche mit der Darlegung, dass Stromeyer nicht mit schwacher Salpetersäure, und noch weniger Jacquelin durch blosses Wasser ihre höheren Oxydationsgrade hätten rein erhalten können, dass aber eine stärkere Säure sowohl Kali als auch eingemengtes Oxyd und basisches Chlorwismuth daraus wegnimmt. Das Oxyd, welches nach beendigter Einwirkung von stärkerer Salpetersäure zurückbleibt, ist jedoch nicht mehr braun, sondern entweder gelbbraun oder grünbraun, was beweist, dass die starke Salpetersäure nicht bloss ein Lösungsmittel für die eingemengten fremden Stoffe war, sondern dass sie auch hinterher auf das gereinigte Oxyd eingewirkt hat. Diese gelbbraunen oder grünbraunen Oxyde, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf den im Anfang gebildeten braunen Körper erhalten werden, hat er jedoch nicht beliebig hervorrufen können. Um das dunkle Wismuthoxyd in grösster Quantität zu bekommen,

schreibt er vor, dass es am besten sei, eine Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in eine ziemlich starke Lösung von chlorigsaurem Alkali zu tropfen. Er führt folgende Oxyde an:

1. Wismuthsuboxyd, welches von Vogel entdeckt worden ist, und welches er nicht frei von Zinn erhalten und deswegen auch keiner Analyse unterwerfen konnte. Seine vermuthete Zusammensetzung = $\dot{\bar{\text{B}}}\text{i}$ hat also wenig Werth. (Arppe nimmt in seiner Abhandlung das gewöhnliche Wismuthoxyd als aus $\dddot{\text{Bi}}$ zusammengesetzt und das Atomgewicht des Wismuths = 886,9 an).

2. Ein hellbraunes Oxyd, welches erhalten wird, wenn man salpetersaures Wismuthoxyd in eine siedende Lösung von chlorigsaurem Alkali, die freies kaustisches Kali enthält, eintropft. Das Kochen muss hinreichend lange fortgesetzt werden, um durch das Kali das hartnäckig anhängende Chlor auszuziehen. Er fand bei zwei Analysen einen Gehalt von 88,1 Procent Metall und ¼ Procent Wasser, und betrachtet dasselbe nach der Formel $3\dot{\text{Bi}} + \ddot{\bar{\text{B}}}\text{i}$ zusammengesetzt, nach welcher dasselbe 88,08 Proc. Metall hätte geben müssen.

3. Ein dunkelbraunes Oxyd, welches die Farbe des braunen Bleisuperoxyds hat. Dasselbe wird erhalten, wenn chlorige Säure von Anfang an im Ueberschuss vorhanden gewesen ist, und wenn man es nachher durch Auskochen des in dem Oxyd zurückgebliebenen Chlors mit Alkali gereinigt hat. Dieses Oxyd verhält sich eigenthümlich, wenn man es in einem Gemenge von salpetersaurem Silberoxyd mit freier Salpetersäure auflöst, da-

durch, dass die Lösung dunkelbraun wird, welche Farbe sowohl durch Verdünnung mit Wasser als auch durch Erwärmen verschwindet. Hier scheint sich das Silber mit mehr Sauerstoff verbunden zu haben, insofern sich das dunkelbraune Oxyd des Wismuths nicht für sich in Salpetersäure aufzulösen scheint. Arppe fand in zwei Analysen in diesem braunen Oxyd 86,6 Procent Metall und $\frac{1}{8}$ Proc. Wasser, und er betrachtet es nach der Formel $\dot{B}i + \ddot{\bar{B}}i$ zusammengesetzt, nach welcher dasselbe 86,9 Proc. Metall hätte geben müssen.

4. Zuweilen erhält man bei der Behandlung des Wismuthoxyds mit chlorigsaurem Alkali in der Wärme ein grünbraunes Oxyd, welches nach dem Ausziehen fremder Stoffe mit Salpetersäure grün wird. Dieses grüne Oxyd verwandelt sich durch kaustisches Kali in ein braunes, und löst sich langsam aber vollständig in Salpetersäure mit hellrother Farbe auf. Salzsäure löst es ohne Chlorentwickelung auf, und Ammoniak gibt in dieser Lösung einen gelben Niederschlag. Die Analyse dieses grünen Oxyds gab 83,7 Proc. Metall und 1,8 bis 1,3 Proc. Wasser. Arppe betrachtet es $= \ddot{\bar{B}}i$, nach welcher Formel dasselbe 85,4 Proc. Metall enthalten müsste, eine Abweichung, die sehr gross ist.

5. Löst man das zuletzt angeführte grüne Oxyd in Salzsäure, und fällt man die Lösung mit Ammoniak, so erhält man einen gelben Niederschlag, den er als ein Hydrat von einem höheren Oxyd ansieht. Dasselbe gelbe Hydrat wird auch erhalten, wenn man salpetersaures Wismuthoxyd in

eine concentrirte Lösung von chlorigsaurem Alkali tropft, auch wenn man das unter 3 erwähnte dunkelbraune Oxyd in schmelzendes kaustisches Kali einträgt. Die Analyse desselben gab 88,7 Proc. Metall und 1½ bis 1¼ Proc. Wasser. Er glaubt dass es von einem eignen Oxyd ausgemacht werde = B̈i B̈i + Ḣ, nach welcher Formel es 83,6 Proc. Metall und 1½ Proc. Wasser enthalten müsste. Die gefundene Zusammensetzung ist jedoch mit der des grünen Oxyds (3) so übereinstimmend, dass sie nur einerlei Körper in ungleichen isomerischen Zustande zu sein scheinen.

6. Tropft man salpetersaures Wismuthoxyd in eine verdünnte Lösung von chlorigsaurem Alkali, anstatt, wie vorhin, in eine concentrirte Lösung, so bekommt man ein hellgelbes Oxydhydrat, welches eine andere Farbennüance wie das eben angeführte hat, und welches nach 3 Analysen so zusammengesetzt ist, dass es zwischen 83 und 82,6 Proc. Metall und 1,7 bis 2,1 Proc. Wasser enthält. Er betrachtet es nach der Formel B̈i²B̈i + Ḣ, nach welcher es 82,7 Proc. Metall und 1¼ Proc. Wasser enthalten müsste.

7. Behandelt man eins von den zuletzt angeführten Oxyden (5) und (6) mit Salpetersäure, so bleibt eine rothbraune, flockige Masse ungelöst zurück, die sich jedoch so rasch verändert, dass sie nicht analysirt werden konnte. Er vermuthet, dass dieselbe ein Hydrat von B̈i sei; es ist in solchen Fällen sehr zu bedauern, dass nicht alle möglichen Versuche angestellt worden sind, das Product rein darzustellen. Sie geht unter der fortdauernden Einwirkung der Salpetersäure ent-

weder in Grün oder in Gelbbraun über, während die Lösung hellroth wird. In dem dabei erhaltenen gelbbraunen Oxyd hat er $81\frac{1}{4}$ bis 82,2 Proc. Metall und 1,7 Proc. Wasset gefunden, und dies weist bestimmt aus, dass man einen höheren Oxydationsgrad des Wismuths, als die beiden vorhergehenden gelben Oxyde (5) und (6), unter den Händen hatte, auch wenn man nicht die Richtigkeit der dafür vorgeschlagenen Zusammensetzungsformel $= \dddot{Bi}\ddot{Bi}^4 + \dot{H}$ zugeben will.

8. Leitet man Chlor in sehr concentrirtes, warmes kaustisches Kali, in welches frisch gefälltes Wismuthoxyd eingerührt worden ist, so erhält man ein unreines Praeparat, welches die Farbe des Eisenoxyds hat, und aus welchem Salpetersäure Kali und basisches Wismuthchlorid auszieht, mit Zurücklassung eines rothen oder purpurfarbigen Oxyds. Das purpurfarbige wird bei $+130^0$ zersetzt, unter Abgabe von Sauerstoff und Verwandlung in ein Gemenge von dem dunkelbraunen Oxyd (3) und von unzerstörtem purpurfarbigen Oxyd. Eben so wird es durch kaustisches Kali zerstört unter Bildung desselben dunkelbraunen Oxyds (3), worauf sich dann viel Wismuth in dem Kali aufgelöst befindet. Hat man bei der Bereitung eine starke Salpetersäure im Ueberschuss angewandt, so enthält das zurückbleibende purpurrothe Oxyd $81\frac{1}{8}$ Proc. Metall und $4\frac{1}{4}$ Proc. Wasser. Ist dagegen eine schwächere Salpetersäure in nicht gar zu grossem Ueberschuss angewandt worden, so enthält es auf dieselbe Quantität Metall $3\frac{1}{2}$ Procent Wasser. Er hält sie für verschiedene Oxyde und repräsentirt das

erstere mit $\ddot{\bar{B}}i^2\ddot{B}i + \dot{H}^2$, und das letztere mit $\ddot{\bar{B}}i\ddot{B}i + \dot{H}$.

9. Als er Chlorgas in kaustisches Kali, in welches kohlensaures Wismuthoxyd eingerührt war, leitete, so bekam er ein braunes Oxyd, welches von dem unter 3 angeführten Oxyd sowohl durch seine Zusammensetzung als auch durch sein Verhalten zu einem Gemenge von Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd verschieden war. Es enthielt $84\frac{1}{4}$ Proc. Metall, und entspricht einer Zusammensetzungsformel $= Bi^3O^5 = \ddot{\bar{B}}i\ddot{B}i$, welche 84,2 Proc. Metall voraussetzt.

10. Durch Behandlung des unter 3 angeführten Oxyds mit Salpetersäure wurde zuweilen ein brandgelbes Oxyd des Wismuths erhalten, welches aus $\ddot{\bar{B}}i^5\dot{H}^2$ bestanden zu haben scheint. Er hat es jedoch nicht rein gehabt, sondern in Verbindung mit 2 Proc. Wasser. Es scheint indessen noch ein anderes brandgelbes Oxyd zu existiren, was unter denselben Umständen erhalten wird, und welches aus $\ddot{\bar{B}}i\dot{H}$ besteht.

Er hat auch die Existenz einer Säure angedeutet, aber dieselbe nicht isolirt, sondern er hat sie in einer Verbindung erhalten, aus der sie nicht isolirt werden konnte. Ihre Verbindung mit Alkali gibt eine rothe Lösung.

Arppe's Abhandlung ist von Interesse wegen der Anregung, die sie zu neuen Forschungen gibt, und sie beweist ziemlich deutlich, dass es eine Menge von Verbindungen der Wismuthoxyde unter sich gibt, wiewohl es noch schwierig ist, die atomistische Verbindungsart derselben unter sich

Wismuths dieselbe Ausdehnung durch Wärme erleidet, wie Zinn und Zink, wenn das Atomgewicht desselben = 1330 ist, aber nicht, wenn es = 887 ist, wie es sein müsste, wenn das Oxyd als $\ddot{Bi}$; betrachtet wird.

Zinkoxyd.

Artus *) hat folgende Bereitungsmethode des reinen Zinkoxyds aus schwefelsaurem Zinkoxyd auf nassem Wege angegeben: Das Zinksalz wird durch Digestion mit Zink von solchen Metallen befreit, die dadurch ausgeschieden werden können. Dann wird die Flüssigkeit filtrirt, eingetrocknet, in Pulverform genau mit 2 Procent Salpeter gemengt und damit unter Umrühren in einem Tiegel zwischen Kohlen erhitzt. Darauf wird die Masse in Wasser aufgelöst, die Lösung gekocht, filtrirt und unter fortgesetztem Kochen mit kohlensaurem Natron gefällt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet und geglüht.

Auf diese Weise kann man jedoch ein Zinkoxyd erhalten, welches durch basisches schwefelsaures Zinkoxyd verunreinigt ist, wenn man nicht den Niederschlag mit im Ueberschuss zugesetztem kohlensaurem Natron kocht. Aber dann enthält der Niederschlag ein wenig kohlensaures Natron, welches nicht ausgewaschen werden kann, welches sich aber nach dem Glühen des Oxyds leicht auswaschen läst.

Eisen.
Analyse des Gusseisens.

Ueber die Analysir-Methode des Gusseisens hat Bromeis **) Versuche mitgetheilt. Er verbrennt dasselbe nach Regnault's Methode (Jahresb. 1841, S. 187) in einem gewöhnlichen Rohr

---

*) Journ. für pract. Chem. XXV, 508.
**) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 241.

für organische Analysen mit einem Gemenge von chromsaurem Bleioxyd und wenig chlorsaurem Kali, was nach seiner Erfahrung sehr leicht geschieht und ein sicheres Resultat gibt. Er hat die Resultate des Kohlenstoffgehalts mehrerer Sorten von Gusseisen mitgetheilt, deren Gehalt zwischen 2,55 und 3,820 Procent fällt, sodann von mehreren Sorten, wo er zwischen 0,496 und 1,7 Procent fällt, und von Stabeisen zwischen 0,318 und 0,66 Proc.

Bromeis glaubt, dass sich die Kohle, welche mit dem Eisen verbunden ist, bei der Auflösung desselben in warmer Salzsäure mit Wasserstoff vereinige, theils zu Kohlenwasserstoffgas, und theils zu einem stinkenden flüchtigen Oel, und dass die Kohle, welche dadurch nicht weggeführt wird, sondern ungelöst zurückbleibt, nachdem durch Kochen der sauren Flüssigkeit das stinkende Oel verflüchtigt worden ist, in dem geschmolzenen Eisen nur aufgelöst gewesen und beim Erstarren darin abgeschieden worden sei, und dass sich kein Theil davon mit dem Eisen in chemischer Verbindung befunden habe. Er hat deshalb eine Menge verdienstvoller Versuche angestellt, um bei den ungleichen Sorten von Gusseisen und Stahl zu bestimmen, wie viel Kohle von dem Wasserstoff gebunden wird und wie viel ungelöst zurückbleibt. Aber dieser Idee mangeln die hinreichenden Beweise für ihre Richtigkeit. Es geht mit der Kohle wie mit dem Phosphor, wenn man Phosphorwasserstoffgas bereitet, es bleibt viel Kohle unverbunden mit dem Gase, und Wasserstoffgas geht frei weg, welches sich mit der Kohle hätte vereinigen müssen. Schon

die Bildung des stinkenden Oels weist aus, dass ungleiche Verhältnisse entstehen, und man kann also leider nicht sicher sein, dass es sich so verhält. Alles, was man mit grösserer Wahrscheinlichkeit sagen kann, besteht darin, dass die Kohle, welche mit Wasserstoffgas verbunden weggeht, mit dem Eisen in chemischer Verbindung gewesen ist; aber daraus folgt nicht, dass kein Theil des Rückstandes mit dem Eisen chemisch verbunden gewesen sei.

Bodemann *) hat einige Analysen von Gusseisen ausgeführt, welches aus einerlei Erz, aber mit Anwendung von warmer und von kalter Luft dargestellt worden war. Dadurch hat es sich herausgestellt, dass bei der Anwendung von warmer Luft bedeutend mehr Kiesel reducirt und mit dem Eisen vereinigt wird, als wenn man kalte Luft anwendet. Bei kalter Luft enthielt eine Eisensorte 0,71 und bei warmer Luft 3,21 Procent Kiesel, und eine andere Sorte mit kalter Luft 0,79 und mit warmer Luft 1,91 Procent Kiesel. Dieser Umstand bestätigt die in England gemachte Erfahrung, dass das mit warmer Luft dargestellte Gusseisen nicht denselben Handelswerth für die Bereitung von Stabeisen hat, wie das bei Anwendung von kalter Luft erhaltene, weil der Kiesel nicht allein den Eisengehalt durch sein eignes Gewicht vermindert, sondern auch bei seiner Oxydirung um so mehr Eisen in die Frischschlacke mitführt, je grösser seine Quantität ist.

Eisenwasserstoffgas.

Dupasquier **) behauptet, dass das Was-

*) Pogg. Ann. LV, 485.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. I, 391.

serstoffgas, welches sich beim Auflösen des Eisens in Schwefelsäure oder in Salzsäure entwickelt. chemisch gebundenes Eisen enthalte und Rostflecke bilde, wenn man es, wie bei der Arsenikprobe, gegen kaltes Porcellan brennen lässt. Diese Eigenschaft verliert es nicht, wenn man das Gas durch das Wasser von 4 mit einander in Verbindung gesetzten Waschflaschen führt, was aber stattfindet, wenn man es durch eine Lösung von Quecksilberchlorid leitet. Dupasquier erkennt in dem Gas einen Gehalt an Phosphor, aber die Gegenwart des Eisens scheint der Bestätigung zu bedürfen.

Eisenoxyd-oxydulhydrat.

Abich*) gibt an, dass wenn man 24 Theile Eisenvitriol mit 1 Th. Salpetersäure oxydirt, die Lösung mit Ammoniak versetzt und lange Zeit kocht, Verbindungen von Eisenoxyd-Oxydul mit Wasser erhalten werden, die nach anderen Verhältnissen als $\dot{Fe}\dddot{Fe}$ zusammengesetzt sind und immer mehr Eisenoxyd enthalten. Er hat zwei davon analysirt, welche aus $3\dot{Fe} + 4\dddot{Fe}$ und aus $\dot{Fe} + 2\dddot{Fe}$ bestanden, und der Wassergehalt darin war immer so beschaffen, dass er einem Hydrat vom Oxydul entsprach, welches durch das Wasser gerade in Oxyd verwandelt werden konnte.

Uran. Atomgewicht desselben.

Ueber das Uran sind mehrere Arbeiten publicirt worden, nämlich von Peligot**), Ebel-

*) K. Vet. Akad. Handl. 1842. p. 9.

**) Ann. de Ch. et de Phys. V, 547, und Ann. d. Chem. und Pharm. XLIII, 255.

men *), Rammelsberg **), Kühn ***), und von v. Wertheim †).

Peligot hat in seiner Abhandlung bemerkt, dass die silberweissen Flittern und Schuppen, welche bei der Reduction des Uranchlorürs durch Kalium im Platintiegel erhalten werden, nicht reines Uran seien, sondern dass sie Uran-Platin enthalten, und dass der Platintiegel stark angegriffen werde.

In Betreff des Atomgewichts vom Uran beharrt Peligot dabei, dass es = 750 und also ein gerades Multiplum von dem des Wasserstoffs sei. Die bestimmten Versuche, auf die sich diese Zahl gründen soll, sind nicht angegeben worden, und sie scheint, mit der Ueberzeugung von der Unfehlbarkeit der Wasserstoffmultipla, aus den Zahlen gezogen zu sein, um welche die Analysen ziemlich weit schwanken.

Dagegen hat Ebelmen sorgfältige Versuche angestellt, um das Atomgewicht genau zu bestimmen.

Derselbe wandte dazu oxalsaures Uranoxyd an, welches nach der Mittelzahl 18,73 Oxalsäure, 76,29 Uranoxyd und 4,96 Wasser enthielt. Dieses Salz wurde auf der Sandkapelle in einem Platinkolben getrocknet, während ein Strom von trockner Luft hindurch ging, bis dasselbe nicht mehr sein Gewicht veränderte. Dann wurde das Salz durch Glühen in trocknem Wasserstoffgas

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 189, und Ann. der Chem. und Pharm. XLIII, 286.

**) Poggend. Ann. LV, 318 und LVI, 125.

***) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI, 337.

†) Poggend. Ann. LVII, 482.

zersetzt und der in dem Wasserstoffgas-Strom erkaltete Rückstand gewogen, nachdem das Wasserstoffgas durch Luft ersetzt worden war. Hierauf wurde es durch Einleiten von Luft im Glühen oxydirt und gewogen, wenn es nicht mehr an Gewicht zunahm. Zur Controle wurde es wieder im Wasserstoffgas reducirt und aufs Neue gewogen. Die Gewichte wurden dann auf den luftleeren Raum reducirt, nachdem er bestimmt hatte, dass das specif. Gewicht des Uranoxyduls = 10,15, das des grünen Oxyds oder des $\dot{U} + \ddot{\bar{U}}$ = 7,31 und das des oxalsauren Salzes = 2,98 ist. 6 Versuche gaben 842,875 als Mittelzahl für das Atomgewicht des Oxyduls, im Maximum 843,1 und im Minimum 832,45. Wonach also das Atomgewicht des Urans = 742,875 wird.

Bei Ebelmen's Versuchen hatten 100 Theile Uranoxydul, bei 5 Versuchen, durch die Verwandlung in $\dot{U} + \ddot{\bar{U}}$ 3,90 bis 3,95 an Gewicht zugenommen.

v. Wertheim hat durch die Analyse des essigsauren Doppelsalzes von Natron und Uranoxyd, welches $\dot{N}a\bar{A} + 2\ddot{\bar{U}}\bar{A}$ ist und kein chemisch gebundenes Wasser enthält, das Atomgewicht des Urans etwas niedriger gefunden, nämlich = 740,512.

Rammelsberg analysirte das Uranchlorür mit saurem salpetersaurem Silberoxyd, und fand dasselbe nach einer Mittelzahl von 3 Versuchen zusammengesetzt aus 35,983 Chlor und 64,017 Uran, woraus für das Uran ein Atomgewicht von 787,5 folgt.

Die Versuche, welche ich im Jahresberichte

1843, S. 118, anführte, angestellt über die Quantität von Sauerstoff, welche von 100 Theilen Uranoxydul aufgenommen wird, hatten eine geringere Zahl gegeben, wie Ebelmen gefunden hat, nämlich als Mittelzahl aus den Versuchen mehrerer Chemiker = 3,694 höchstens 3,74. Wenn das grüne Oxyd eine unveränderliche Zusammensetzung hätte, so würden die Resultate dieser Versuche schwerlich zu verwerfen sein, aber wir werden weiter unten sehen, dass dasselbe auch in einer höheren Temperatur Sauerstoff verlieren kann, und dass also diese Resultate aus dem Grunde zu niedrig ausgefallen sein können, dass das Oxyd zu stark geglüht worden war. Inzwischen hat man auf einer anderen Seite auch gefunden, dass das grüne Oxyd während des Erkaltens mehr Sauerstoff aufnehmen kann, wenn man es langsam erkalten lässt. Hierin kann also noch ein Grund für die Unsicherheit des richtigen Atomgewichts liegen, besonders da sehr kleine Quantitäten von diesem Sauerstoffgehalt grosse Veränderungen in dem Atomgewicht des Metalls zur Folge haben. Hierzu kommt noch der mögliche Einfluss auf die Zahlen dieser Versuche, welcher von der Gegenwart von Vanadin herrühren kann, welches diesen Chemikern noch unbekannt war.

Oxyde des Urans. Suboxyd.

Peligot fand, dass beim gelinden Erhitzen des Uranchlorürs in Wasserstoffgas von 4 Atomen Chlorür 1 Aequivalent Chlor in Gestalt von Salzsäure weggenommen wird, und dass eine Verbindung von $4U + 3Cl$ zurückbleibt, die weniger flüchtig ist wie das Chlorür, und welche ein braunes fasriges Gewebe bildet, welches sich leicht in Wasser auflöst mit purpurrother Farbe.

Die Lösung entwickelt nach einigen Augenblicken Wasserstoffgas, wobei sie grün wird und ein rothes Pulver abscheidet, welches Oxydul zu sein scheint. Setzt man, ehe dies stattfindet, Ammoniak hinzu, so erhält man einen braunen Niederschlag, der allmälig und unter Entwickelung von Wasserstoffgas grüngelb wird, und welcher durch dieses Gas bis in die Oberfläche der Flüssigkeit in Gestalt eines grünlichen Schaums gehoben wird. In der Luft geht er in Folge einer Oxydation in Oxydul über, und verändert dabei seine apfelgrüne Farbe zunächst in Braun und nachher in Gelb. Dieses Suboxyd, welches eine bessere Untersuchung erfordert, besteht nach Peligot aus $4U + 3O$, was die rationelle Zusammensetzung $= \dot{\bar{U}} + 2\dot{U}$ geben würde, worin dann das erste Glied das eigentliche Suboxyd wäre, welches sich wahrscheinlich frei von Oxydul hervorbringen lässt.

Rammelsberg hat Peligot's Versuch wiederholt und denselben in so fern richtig gefunden, dass Wasserstoffgas wirklich Salzsäure bildet, aber Peligot hat seinen Versuch nicht bis zum Schluss getrieben. Wird der Versuch fortgesetzt, bis der Rückstand glüht, so ist nach Rammelsberg $\frac{1}{8}$ von dem Chlorgehalt weggegangen und eine braune Masse zurückgeblieben, die sich in Wasser mit heftiger Entwickelung von Wasserstoffgas zu Uranchlorür auflöst, mit Zurücklassung von Uranoxydul. Diese Masse besteht dann aus $\bar{U}\bar{Cl} + U\bar{Cl}$.

Leitet man trocknes Ammoniakgas über Uranchlorür, so absorbirt das letztere unter freiwilliger Erhitzung 1 Aequivalent Ammoniak zu $U\bar{Cl} +$

$\overline{N}H^3$, und wird dieses dann in einem Strom von trocknem Ammoniakgas erhitzt, so bekommt man dieselbe Chlorverbindung.

Beide Angaben können für die ungleichen Temperaturen, in welchen die Versuche angestellt wurden, richtig sein, und es können also beide Doppelchlorüre existiren. Es kann vielleicht sein, dass reines $\overline{U}Cl$ in einer höheren Temperatur durch Ammoniakgas erhalten wird.

Uranoxydul.

In Betreff des Oxyduls habe ich nichts hinzuzufügen, was nicht schon im vorigen Jahresberichte mitgetheilt worden ist, wenn nicht den Umstand, dass es am besten durch Zersetzung des Uranoxyds bei gelinder Hitze in einem Strom von trocknem Wasserstoffgas erhalten wird, in einem Zustande, worin es nach Peligot selbstentzündlich in der Luft ist, aber welche Eigenschaft es nach Ebelmen verliert, wenn es in dem Wasserstoffgase geglüht wird.

Uranoxyd-Oxydule.

Peligot führt an, dass sich das selbstentzündliche Uranoxydul, wenn man es in dem Rohre unter Umständen liegen lässt, dass das Wasserstoffgas darin allmälig gegen Luft ausgewechselt werden kann, zu einem schwarzen Oxyd oxydirt, welches auch erhalten werden soll, wenn man salpetersaures Uranoxyd, nachdem daraus die Säure ausgetrieben worden ist, einer sehr hohen Temperatur aussetzt, in welcher der Rückstand schwarz wird. Ueber die Zusammensetzung des schwarzen Oxyds sind einige Versuche angestellt worden, bei denen es durch Reduction mit Wasserstoffgas bei 4 Versuchen 2,7 bis 3,1 und nach der Mittelzahl 2,925 Procent verlor, wonach er

die Zusammensetzung desselben $= 4U + 5O$ berechnet, was die rationelle Formel $= 2\dot{U} + \ddot{U}$ gibt.

Peligot hat dasselbe *Deutoxide d'uranium* oder *Oxide noir* genannt.

Ebelmen hat ebenfalls Versuche mit diesem Oxyd angestellt, aber er hat niemals übereinstimmende Resultate erhalten können. Nach ihm wird es erhalten, wenn man das aus oxalsaurem Uranoxyd reducirte Oxydul lange Zeit in einer Temperatur zwischen $+120^{0}$ und $+200^{0}$ erhält. Er fand keine Grenze in der Gewichtsvermehrung und er hält es für ein Gemenge von $\dot{U}\ddot{U}$ mit $\dot{U}$.

Das grüne Oxyd, $\dot{U}\ddot{U}$, nennt Peligot *Tritoxide d'uranium* oder *Oxide olive*.

Uranoxyd.

Das Uranoxyd, $\ddot{U}$, ist im isolirten Zustande bis jetzt nicht bekannt gewesen, weil es sich mit dem Fällungsmittel vereinigt, mit dem man es niederschlägt. Inzwischen ist es Ebelmen geglückt, dasselbe auf folgende Weise darzustellen. Man löst reines oxalsaures Uranoxyd in Wasser auf und setzt die Lösung der unmittelbaren Einwirkung des Sonnenlichts aus. Sie fängt dann bald an trübe zu werden und ein Gemenge von Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas in variirenden Verhältnissen zu entwickeln, bis zuletzt alle Oxalsäure zerstört ist. Dann ist die Flüssigkeit farblos und das Uranoxydulhydrat findet man mit violetter Farbe niedergeschlagen. Man nimmt es dann auf ein Filtrum, worauf es sich in das Hydrat des gelben Oxyds verwandelt, aber keine Kohlensäure aus der Luft anzieht. Beim vorsichtigen Erhitzen bis zu $+300^{0}$ verliert es das Wasser, und das isolirte Oxyd bleibt mit schön zie-

Rammelsberg *) hat für das Lanthan 554,88 und für das Cerium 572,8 gefunden.

Die Verschiedenheiten zwischen Beringer's und Rammelsberg's Angaben sind unbedeutend, aber dagegen weicht Choubine's Angabe gar zu sehr davon ab, um erklärt werden zu können.

Ceriumoxyd-oxydul.

Beringer hat gefunden, dass das Ceriumoxyd, wenn man es gelinde in Wasserstoffgas erhitzt, seine Farbe verliert, ohne sein Gewicht zu verändern. Aber beim Weissglühen in Wasserstoffgas wird Wasser gebildet, und es verliert dabei 1,176 Proc., woraus er die Formel $\dot{Ce}\ddot{\bar{Ce}}^{4}$ ableitet, die ungewöhnlich ist.

Ein neues Metalloxyd im Cerit.

Bei der Versammlung der skandinavischen Naturforscher in Stockholm im July 1842 trug Th. Scheerer einige Versuche über ein Verhalten der Yttererde vor **), welches zwar schon vor ihm bemerkt worden ist, aber welches keine Nachforschungen seiner Ursache veranlasst hat. Wenn nämlich Yttererde, die von den sie im Gadolinit begleitenden Stoffen befreit worden ist, geglüht wird, so hat sie dadurch einen Stich ins Gelbe bekommen. Scheerer fand, dass diese gelbe Farbe durch reducirende Gasarten wieder weggenommen werden kann, und dass die damit behandelte Yttererde farblos bleibt, wenn man sie rasch abkühlt, worauf sie aber ihre Farbe wieder erhält, wenn man sie in einem offenen Tiegel glüht. Er glaubte auch gefunden zu haben, dass die Erde, wenn man sie mit aufgeleg-

*) Poggend. Ann. LV, 64.

**) Später herausgegeben in Pogg. Ann. LVI, 482.

tem Deckel stärker glüht, die Farbe verliert und dass sie dieselbe beim schwächeren Glühen im offenen Tiegel wiedererhält. Er fügte hinzu: „Berücksichtigt man diese Umstände, so bleibt die einzige Wahrscheinlichkeit, dass die gelbe Yttererde, wenn man nicht voreilig einen neuen Körper ahnen will, durch eine geringe Quantität Lanthanoxyd verunreinigt sei; aber auch diese Annahme hat die Schwierigkeit, dass eine Reduction des Lanthans von einem höheren zu einem niedrigeren Oxydationsgrade nicht bekannt ist. Ich behalte mir daher vor, diesen zweifelhaften Punkt durch spätere Untersuchungen mehr aufzuklären."

Diese Mittheilung veranlasste unmittelbar darauf eine andere von Mosander *) in Bezug auf den Umstand, dass die Yttererde im Gadolinit von den Metalloxyden begleitet werde, welche im Cerit enthalten sind, und deren Untersuchung ihn beinahe 4 Jahre lang beschäftigt hätten. Folgendes ist ein Auszug aus dieser Mittheilung:

Aeltere Versuche hatten bei Mosander den Verdacht erregt, dass das Ceroxyd aus dem Cerit einen fremden Körper eingemengt enthalte, welchen er auf die Weise abscheiden zu können hoffte, dass er das Ceroxydhydrat in Wasser aufschlämmte und Chlorgas einleitete, um das Ceroxydul in Oxyd zu verwandeln und den anderen Körper in Gestalt von Chlorür aufzulösen. Dabei schied sich ein gelbes Ceroyd ab, welches sich nicht auflöste. Aus der Lösung wurde das

*) Förhandlingar vid de Skandinaviska naturforskarnes tredje möte, i Stockholm 1842.

Aufgelöste durch Kalihydrat wieder abgeschieden und von Neuem Chlor eingeleitet, wodurch sich mehr Ceroxyd bildete und der Rest aufgelöst wurde. Durch mehrfache Wiederholungen dieses Verfahrens glückte es, das Ceroxyd abzuscheiden, und ein Chlorür zu bekommen, welches durch Kalihydrat zersetzt ein Hydrat gab, welches in der Luft nicht gelb wurde und sich durch Chlorgas in Wasser völlig auflöste. Die Trennung war also nun bewirkt, und das Oxyd, welches sich durch Chlor nicht höher oxydirt, bekam bekanntlich den Namen Lanthanoxyd. — Das Ceroxyd hatte dagegen nicht die Farbe, welche geglühetes Ceroxydul annimmt.

Als ein geglühetes Gemenge von Lanthanoxyd und Ceroxyd mit Salpetersäure, die mit 50 bis 200 Theilen Wasser verdünnt worden war, behandelt wurde, so löste sich das Lanthanoxyd auf und das Ceroxyd blieb zurück, aber die Farbe desselben war nun nicht mehr rein gelb, sondern rothbraun, und das Lanthanoxyd hatte zuweilen mehr oder weniger denselben Stich ins Rothe. Mosander zog daraus den Schluss, dass noch ein dritter Körper vorhanden sei, der bei dem einen Versuche ganz und gar dem Lanthanoxyd folge und bei dem anderen sich zwischen beiden theile, und dessen Abscheidung eine unzählige Menge von Versuchen gekostet hat, ehe es glückte, die bestimmte Erklärung zu wagen, dass er das Oxyd eines früher unbekannten Metalls sei. Es hat nicht glücken wollen, diese Körper vollständig von einander zu scheiden, weil sie alle versuchten Fällungsmittel gemeinschaftlich haben, aber es glückte, sie durch wiederholte Krystalli-

tionen ihrer schwefelsauren Salze zu trennen, von denen das des Ceroxyduls am schwerlöslichsten, das des Lanthanoxyds weniger schwer, und das des dritten Metalloxyds am wenigsten schwer löslich ist. Die Salze des dritten Metalloxyds sind schön amethystroth gefärbt mit einem Stich ins Violette, und die Lösung derselben ist rosenroth mit einem Stich ins Blaue. Dieses so abgeschiedene Metalloxyd hat Mosander *Didymoxyd*, von διδυμοι, Zwillinge, genannt, weil es in den cerhaltigen Mineralien als ein Zwillingsbruder des Cer und Lanthan begleitet.

Ceroxyde.

Das auf die vorhin angeführte Weise erhaltene *Ceroxyd* ist nicht rein, sondern es enthält Cerchlorür und vielleicht Chlorid verbunden mit dem Oxyd. Kaustisches Kali zieht Chlor aus und lässt an deren Stelle eine Verbindung von Oxyd mit Oxydul zurück. Nach dem Glühen löst Salpetersäure einen Theil des darin enthaltenen Oxyduls auf, aber der hochgelbe Rückstand enthält noch Oxydul, und Mosander glaubt, dass sich das Oxyd nicht allein darstellen lasse.

Das *Ceroxydul* gibt ein farbloses Hydrat, welches während des Waschens und Trocknens gelb wird und nach dem Glühen ein hochgelbes Oxydoxydul zurücklässt, das nach einstündigem Weissglühen einen Stich ins Rothe, aber nicht im Mindesten ins Braune hat. Aus durch Glühen zerstörtem salpetersauren Ceroxydul erhält man ein blassgelbes Pulver von Ceroxyd-Oxydul.

Im Uebrigen hat er die Oxyde des Cers in ihrem von Lanthanoxyd und Didymoxyd befreieten Zustande noch nicht genauer studirt.

Lanthanoxyd.

Das Lanthanoxyd, so rein wie es bis jetzt

vielfacettirte, rothe Krystalle. Die ersteren werden aus den letzteren, welche schwefelsaures Didymoxyd sind, sorgfältig ausgelesen.

Das schwefelsaure Didymoxyd wird in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Kalihydrat im Ueberschuss gefällt. Der Niederschlag ist Didymoxydhydrat, welches auf ein Filtrum genommen wird. Es besitzt eine bläulich violette Farbe und zieht während des Waschens und Trocknens rasch Kohlensäure an, worauf es trocken schwach röthlich violett ist. Durch Glühen werden Kohlensäure und Wasser leicht ausgetrieben, so dass Didymoxyd zurückbleibt. Die Farbe desselben ist braun, aber je nach dem Gemenge von Hydrat und Carbonat, welches zersetzt worden ist und nach der ungleichen Aggregation, worin hernach von diesen das Oxyd zurückbleibt, ist die Farbe ungleich, und die Masse bildet theils braune, zuweilen schwarzbraune, harzglänzende Klumpen, theils heller braune und weniger dichte Theile. Das Pulver von dem Gemenge ist hellbraun. Wird dieses Oxyd bis zum Weissglühen erhitzt, so verliert es die braune Farbe und bekommt dafür eine schmutzig weisse, ins Graugrüne fallende. Sowohl das braune als auch das schmutzig weisse Oxyd lösen sich leicht in Säuren und das erstere mit Gasentwickelung. Im Wasser scheint es sich nicht in Hydrat zu verwandeln. Das gefällte Didymoxydhydrat ist nicht in kohlensaurem Ammoniak löslich. Vor dem Löthrohr gibt es mit Phosphorsalz im Oxydationsfeuer denselben amethystrothen Stich ins Violette, wie die Titansäure im Reductionsfeuer gibt. Mit kohlensaurem Natron gibt es auf Platinblech eine grauweisse Masse. Seine

Salze sind amethystroth mit einem deutlichen Stich ins Blaue.

Bei den Salzen komme ich wieder auf die Salze dieser Oxyde zurück, welche Mosander beschrieben hat. Da die Salze der Yttererde gewöhnlich einen Stich ins Amethystrothe haben, so entstand in Folge des Vorgetragenen über das so entdeckte neue Metalloxyd sowohl bei Scheerer als auch bei anderen Zuhörern die Meinung, dass der gelbe Körper, welchen Scheerer als Einmischung der Yttererde angedeutet hatte, Didymoxyd sein müsse; aber sowohl Mosander als auch L. Svanberg haben mir seitdem mitgetheilt, dass der gelbe Körper weder Yttererde noch Didymoxyd, sondern ein davon bestimmt verschiedener, eigenthümlicher Körper sei, der sich in Rücksicht auf seine Eigenschaften von den bis jetzt bekannt gewordenen Oxyden unterscheide.

Yttererde ist ein Gemenge von mehreren Körpern.

Was durch Mosander's und einige von mir angestellte Versuche, welche die Auffindung einer Methode zum Zweck hatten, die Yttererde davon zu reinigen, erreicht worden ist, besteht in Folgendem: Er ist eine schwächere Basis, wie die Yttererde, und lässt sich also aus einer verdünnten Lösung der salpetersauren Yttererde durch verdünntes Ammoniak vor der Yttererde ausfällen. Ist die Yttererde beryllerdehaltig, so schlägt sich bei einer fractionirten Fällung zuerst die Beryllerde nieder, ohne Einmengung des gelben Körpers. Aber am besten ist es, die Yttererde zunächst von der Beryllerde durch Ausfällung mit einem oxalsauren Salz zu befreien, mit dem die Beryllerde, wie die 3 Atome Sauerstoff enthal-

tenden Basen im Allgemeinen, lösliche Doppelsalze gibt. Ist dieses geschehen, so fällt aus der beryllerdefreien salpetersauren Yttererde zuerst der gelbe Körper fast genau allein nieder, und zuletzt die Yttererde, welche nach dem Glühen vollkommen weiss ist. Ammoniak ist jedoch zu dieser Fällung unbequem, weil es schleimige basische Salze gibt, die äusserst schwierig zu filtriren und auszuwaschen sind, was aber leicht dadurch verbessert wird, dass man salpetersaures Ammoniak in der Flüssigkeit auflöst, wodurch sich der Niederschlag besser sammelt und sich besser auswaschen lässt. Ein Mangangehalt versteckt oft diesen gelben Körper, weil er zugleich mit gefällt wird, weshalb es am besten ist, ihn vorher auf die bekannte Weise zu entfernen. Der gelbe Körper wird wieder aufgelöst und einer fractionirten Fällung unterworfen, bis zuletzt der letzte Niederschlag nach dem Glühen dieselbe Farbe hat, wie der erste. Die Erde, welche nach Abscheidung des ersten, an gelbem Körper reichsten Niederschlags niederfällt, und nach dem Glühen mehr oder weniger gelb ist, enthält eine andere Erde, wie die zuletzt gefällte. Und diese ist es, welche die Salze gibt, die einen amethystfarbigen Stich haben.

Das gelbe Oxyd hat eine schön dunkelgelbe Farbe und ist eine starke Salzbase, die nach starkem Glühen in Säuren kurze Zeit unangegriffen liegen bleibt, sich aber dann bald unter Entwickelung von Wärme auflöst. Die Lösung ist farblos und die verdunsteten Salze haben einen schwachen Stich ins Amethystrothe. Das Hydrat davon ist weiss, wird aber beim Trocknen gelb,

zieht Kohlensäure aus der Luft an und löst sich ganz auf, wenn man es mit Wasser anrührt und Chlor einleitet. Beim Glühen in Wasserstoffgas verliert es seine gelbe Farbe und wird farblos. Durch Glühen in der Luft erhält es seine gelbe Farbe wieder, aber die Gewichtsveränderung ist sehr geringe, so dass der gelbe Körper deutlich ein Oxyd-Oxydul ist.

Salze. Bromüre.

Rammelsberg *) hat eine Untersuchung über einen grossen Theil der Bromüre und deren Verbindungen mit Ammoniak vorgenommen, woraus Folgendes ein Auszug ist.

Brombarium schiesst vollkommen isomorph mit Chlorbarium an, und enthält, wie dieses, 2 Atome Wasser, welches 10,92 Procent beträgt. Im wasserfreien Zustande absorbirt es kein Ammoniakgas.

Bromstrontium krystallisirt, aber nicht so regelmässig, dass ausgemittelt werden konnte, ob es mit Chlorstrontium isomorph ist. Es verwittert nicht in der Luft, wie angegeben worden ist, nicht einmal über Schwefelsäure. Es enthält 6 Atome Wasser = 30,67 Proc., schmilzt anfänglich in seinem Krystallwasser und, nachdem dieses weggegangen ist, in glühendem Fluss. Wasserfrei absorbirt es 1 Atom Ammoniakgas auf 1 Atom Salz, welches dann 3,39 Proc. Ammoniak enthält.

Bromcalcium ist vollkommen dem Chlorcalcium ähnlich, aber es ist vielleicht zerfliesslicher. In wasserfreiem Zustande absorbirt es Ammoniakgas, wobei es sich stark erhitzt und zu einem weissen,

*) Pogg. Ann. LV, 237.

niak = 18,97 Proc. bestehen. Das wasserfreie Bromid erhitzt sich in Ammoniakgas und schwillt darin zu einem blauen Pulver an, welches auf 2 Atome Bromid 5 Aequivalente oder 28,07 Proc. Ammoniak enthält. Beide lösen sich in wenig Wasser, aber sie werden durch mehr Wasser gefällt.

Bromsilber bildet keine Verbindung mit Ammoniak. Es löst sich sehr wenig in warmem Ammoniak, und die Lösung setzt beim Erkalten Flitter von Bromsilber ab.

Quecksilberbromür nimmt auf 2 Atome Bromür 1 Aequivalent Ammoniak auf und wird schwarz. In der Wärme wird das Ammoniak wieder ausgetrieben, mit Zurücklassung von weissem Bromür. Durch flüssiges kaustisches Ammoniak schwärzt sich das Bromür, aber es wird dabei zersetzt und enthält reducirtes Quecksilber.

Quecksilberbromid verhält sich zu flüssigem Ammoniak ganz so, wie das Chlorid.

Basisches Quecksilberbromid wird erhalten, wenn man die Lösung des Bromids mit kohlensaurem Natron vermischt, wodurch es unter Entwickelung von Kohlensäuregas in Gestalt eines Pulvers niedergeschlagen wird, welches in Betreff der Farbe vollkommen dem basischen Chlorid ähnlich ist. Die Angabe, dass es ein gelbes krystallinisches und in Alkohol unlösliches Pulver wäre, ist unrichtig. Es verändert sich nicht durch eine siedende Kalilösung und besteht aus $HgBr + 3\dot{H}g$.

Schwefelcyanverbindungen.

In Betracht, dass Schwefelcyan ein ganz unrichtiger Name für den Körper ist, welcher darunter verstanden wird, indem derselbe keine

Verbindung des Schwefels mit Cyan, sondern ein zusammengesetzter Salzbilder ist, isomerisch mit Cyanbisulfuret, wenn ein solches existirt, habe ich diesem Salzbilder in der jetzt herauskommenden deutschen Auflage meines Lehrbuchs den Namen *Rhodan* gegeben, von ῥοθος, roth, wegen der rothen Verbindung, die er mit Eisen bildet, gleichwie Cyan seinen Namen von der blauen Verbindung erhalten hat, welche es mit demselben Metall hervorbringt. Dieser Benennung werde ich mich von nun an bedienen. Aus demselben Grunde habe ich das Radical in der Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure *Xanthan* genannt, von Ξανθος, gelb.

Meitzendorff*) hat unter Rammelsbergs Leitung die Verbindungen des Rhodans mit einem grossen Theil der basischen Metalle studirt. Er bereitete sie aus Rhodanwasserstoffsäure mit dem Carbonat des Metalles. Die Säure wurde durch Destillation eines Atomgewichts Rhodankalium mit 1 Atomgewicht Schwefelsäure, die mit ihrer 4fachen Gewichtsmenge Wassers verdünnt worden war und 1,0082 specif. Gewicht hatte, dargestellt. Wasserstoffsulfid und Cyanwasserstoffsäure, wenn sie sich dabei zugleich gebildet hatten, wurden von der Säure vor ihrer Anwendung in einem mit Papier bedeckten Gefässe abdunsten gelassen.

Rhodannatrium ist ein zerfliessliches Salz, welches nur in einem Exsiccator zum Krystallisiren gebracht werden kann, und dann in rhombischen Tafeln anschiesst. Es ist in Alkohol lös-

---

*) Poggend. Ann. LVI, 63.

lich und schiesst daraus besser an. Die Krystalle enthalten nur mechanisch eingeschlossene Feuchtigkeit.

Rhodanammonium schiesst auf ähnliche Weise in glänzenden Tafeln an und ist weniger zerfliesslich, wie das vorhergehende, aber es efflorescirt leicht. Es ist löslich in Alkohol. Die Krystalle enthalten kein Wasser.

Rhodanbarium krystallisirt im Exsiccator in langen Nadeln, die, wenn man sie darin liegen lässt, verwittern, aber in der Luft zerfliessen. Sie lösen sich sowohl in Alhohol als auch in Wasser, und sie enthalten 2 Atome Wasser = 12,41 Proc. Das wasserfreie Salz kann geschmolzen werden, aber es wird braun und fängt an zersetzt zu werden. Beim Erkalten erstarrt es krystallinisch.

Rhodanstrontium schiesst im Exsiccator in warzenförmigen Massen an, die bald zu verwittern anfangen, aber in der Luft zerfliessen. Es ist löslich in Alkohol und enthält 3 Atome oder 20,88 Proc. Wasser, die es schwierig eher verliert als in einer Temperatur, worin es zwischen + 160° und + 170° anfängt zersetzt zu werden.

Rhodancalcium krystallisirt im Exsiccator schwierig und unregelmässig, und fängt darin an zu verwittern. Es zerfliesst in der Luft und löst sich in Alkohol. Enthält 3 Atome oder 25,46 Proc. Wasser, die es nicht eher verliert, als bis es bei + 170° anfängt zersetzt zu werden.

Rhodanmagnesium verhält sich auf ähnliche Weise. Enthält 4 Atome oder 33,57 Proc. Wasser.

Rhodanaluminium wird durch Auflösung von frischgefälltem Thonerdehydrat in warmer Rhodan-

wasserstoffsäure erhalten. Es zersetzt sich während der Abdunstung, gibt Rhodanwasserstoffsäure aus und setzt auf dem Glase Xanthanwasserstoffsäure ab. Der eingetrocknete Theil wird gummiähnlich und zuletzt trocken. Wasser löst daraus Rhodanaluminium auf und lässt ein Gemenge von Xanthanwasserstoffsäure und basischem Salz zurück. Porret's octaëdrische Krystalle von diesem Salz sind wahrscheinlich nichts anderes als Alaun gewesen.

Rhodanmangan verhält sich wie die Salze von Calcium und Magnesium. Es enthält 3 Atome oder 23,84 Proc. Wasser, zersetzt sich beim Erhitzen und lässt ein Gemenge von Schwefelmangan und Kohle zurück.

Rhodanzink ist dem vorhergehenden ähnlich, aber es löst sich schwieriger in Alkohol, aus dem es am besten krystallisirt erhalten wird. Die Krystalle sind wasserfrei. In kaustischem Ammoniak aufgelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen, während von Zeit zu Zeit neues Ammoniak zugesetzt wird, schiessen glänzende weisse Krystalle an, die rhombische Prismen von 112°45′ sind, häufig durch Abstumpfung der scharfen Seitenkanten in sechsseitige Prismen verwandelt. Die Enden haben eine vierseitige Zuspitzung, ein Rhombenoctaëder ausweisend, dessen Flächen sich unter 156°10′ neigen. Die Verbindung enthält 1 Aequivalent Ammoniak oder 15,88 Proc., und wird durch Wasser gerade auf in Zinkoxyd und Rhodanammonium zersetzt.

Rhodankobalt löst sich mit rother Farbe auf, wird während der Concentrirung blau und zuletzt bräunlich, aber es bildet keine regelmässige Kry-

ställe. Das Salz scheint auf 2 Atome nur 1 Atom oder 4,87 Proc. Wasser zu enthalten, welches erst bei + 150° weggeht. Es löst sich in Ammoniak mit rothbrauner Farbe und gibt nach der Verdunstung eine braune Masse, gemengt mit blauen Krystallen, die in Alkohol löslich sind und Rhodankobaltammoniak zu sein scheinen.

Rhodannickel ist in Auflösung schön grün, bildet im Exsiccator einen Syrup, der am Ende zu einem gelblichen krystallinischen Pulver eintrocknet, welches sich in Wasser und in Alkohol auflöst, und auf 2 Atome Salz 1 Atom oder 4,86 Proc. Wasser enthält, welches erst bei + 150° daraus weggeht. In kaustischem Ammoniak aufgelöst gibt es eine blaue Lösung, die abgedunstet werden kann, wenn man von Zeit zu Zeit ein wenig Ammoniak zusetzt, und dann glänzende blaue Krystalle, welche auf 1 Atom Salz 2 Aequivalente oder 28,02 Proc. Ammoniak enthalten, in der Luft langsam verwittern und durch Wasser zersetzt werden unter Abscheidung von Ammoniak und Nickeloxyd.

Eisenrhodanür ist in Auflösung farblos, kann nicht in der Luft verdunstet werden, sondern wird roth und geht in Rhodanid über.

Eisenrhodanid ist der bekannte tiefrothe Körper, dessen Farbe eine Reactionsprobe für Rhodanverbindungen ausmacht. Es lässt sich nicht verdunsten ohne eine Zersetzung zu erleiden. Das Rhodan wird dabei zersetzt, es schlägt sich Eisenoxyd nieder, die Flüssigkeit verliert an Farbe und enthält dann Rhodanür und schwefelsaures Eisenoxyd. Es wird in Alkohol eben so leicht wie in Wasser zersetzt.

Rhodancadmium ist weniger leichtlöslich wie die vorhergehenden Salze, und schlägt sich während der Concentration in kleinen, farblosen, glänzenden Krystallen nieder, die kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. In warmem kaustischen Ammoniak bis zur Sättigung aufgelöst fallen beim Erkalten glänzende weisse Krystalle nieder, welche aus 1 Atom Salz und 1 Aequivalent = 13,05 Proc. Ammoniak bestehen. Mit Wasser geben sie Cadmiumoxyd und neutrales Rhodanammonium.

Rhodanwismuth wird am besten mit dem durch Ammoniak aus salpetersaurem Wismuth gefällten Oxyd erhalten. Die Lösung ist pommeranzenroth und setzt bald ein gelbes pulverförmiges basisches Salz ab. Wird die abgegossene rothe Flüssigkeit verdunstet, so fällt Rhodanwismuth in Gestalt eines dunkel orangerothen Pulvers nieder, welches neutrales wasserfreies Rhodanwismuth ist. Das gelbe basische Salz besteht aus $BiRh^3 + 4\ddot{B}i + 6\dot{H}$, oder aus aus 27,96 Rhodanwismuth, 68,16 Wismuthoxyd und 3,89 Wasser. In frisch gefälltem Zustande werden beide durch Wasser in Wismuthoxyd und Rhodanwasserstoffsäure zersetzt, aber nach dem Trocknen geschieht diese Zersetzung schwierig und unvollständig.

Kupferrhodanür fällt aus einer gemengten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul nieder, wenn man in dieselbe eine Lösung von Rhodankalium tropft, in Gestalt eines weissen körnigen Pulvers, welches in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist. Es ist wasserfrei. Von concentrirten Säuren wird es auf verschiedene Weisen zersetzt. Salpeter-

säure bildet schwefelsaures Kupferoxyd und schwärzt es anfangs in Folge der Bildung von Rhodanid, wenn sie concentrirt ist. Concentrirte Salzsäure löst es in der Wärme auf und aus der Lösung schlägt sich dann Kupferchlorür nieder. Durch Schwefelsäure wird es in der Wärme zerstört, es entwickelt sich schweflige Säure, während schwefelsaures Kupferoxyd gebildet wird. Es löst sich in Ammoniak auf und Salzsäure schlägt es daraus wieder nieder. Kaustisches Kali verwandelt sich damit unter Abscheidung von Kupferoxydul in Rhodankalium.

Kupferrhodanid fällt in Gestalt eines sammetschwarzen Pulvers nieder, wenn man eine concentrirte Lösung von Kupferchlorid mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von Rhodankalium vermischt. Aus verdünnten Lösungen wird es mit Rhodanür gemischt erhalten, in Folge der grossen Neigung des Salzes zersetzt zu werden. Es ist ein wenig löslich in Wasser, so dass die Flüssigkeit, aus der es sich abgesetzt hat, bräunlich ist. Die Verbindung enthält kein Wasser. Es kann nicht mit Wasser gewaschen werden, weil es die Bildung von Rhodanür und die Zerstörung der Hälfte des Rhodans veranlasst, wobei sich ausser Blausäure und Schwefelsäure, auch Rhodanwasserstoffsäure bildet. In trockner Gestalt gelinde erhitzt wird es leicht zersetzt. Bis zur Sättigung in wenigem concentrirten kaustischen Ammoniak aufgelöst und gemischt mit wasserfreiem Alkohol, fällt eine blaue Ammoniakverbindung von 1 Atom Rhodanid und 1 Aequivalent oder 15,98 Proc. Ammoniak nieder, welche von wenig Wasser mit blauer Farbe aufgelöst

wird; aber durch mehr Wasser schlägt sich ein flockiges, grünes basisches Rhodanid nieder, und die Lösung enthält Rhodanammonium, mit wenig aufgelöstem Kupfer. Bei der trocknen Destillation gibt sie, unter anderen Producten, Krystalle von Rhodanammonium.

Unterschwefligsaure Salze.

In der herauskommenden neuen deutschen Auflage meines Lehrbuchs habe ich aus den bereits S. 93 angeführten Gründen vorgeschlagen, den Namen der unterschwefligen Säure gegen *dithionige Säure* zu vertauschen, und also die Salze *dithionigsaure Salze*, *Dithionite* zu nennen.

Ueber diese Salze ist eine sehr verdienstvolle Arbeit von Rammelsberg*) mitgetheilt worden, aus der ich hier die hauptsächlichsten Resultate anführen will. Die Formel derselben ist $\dot{R}\ddot{\bar{S}}$.

Das Kalisalz ist zerfliesslich, aber es krystallisirt im Exsiccator; und die Krystalle scheinen nachher ein wenig Krystallwasser zu verlieren, ungeachtet der Gehalt an demselben anomal ist und auf 3 Atome Salz nur 1 Atom oder 3,05 Procent beträgt, was bei + 200° daraus weggeht. Es wird durch Erhitzen beim Ausschluss der Luft zinnoberroth und besteht dann aus $\dot{K}\ddot{\bar{S}} + \acute{K}$, woraus Alkohol das Schwefelkalium auszieht. Es wird keine Spur von schwefligsaurem Salz gebildet.

Das *Natronsalz* schiesst in grossen, in der Luft vollkommen unveränderlichen rhombischen Prismen an, deren scharfe Seitenkanten durch Flächen ersetzt werden, und welche an den Enden schief abgestumpft sind. Es enthält 5 Atome

*) Pogg. Ann. LVI, 295.

oder 36,15 Proc. Wasser, schmilzt in seinem Krystallwasser und erstarrt langsam nach dem Erkalten. Völlig von seinem Krystallwasser befreit ist es wieder fest und gibt bei der trocknen Destillation ein wenig Schwefel, mit Zurücklassung eines braunen Gemenges von $\dot{Na}\ddot{S}$ und $\dot{Na}$.

Das *Ammoniumoxydsalz* ist zerfliesslich, aber es krystallisirt im Exsiccator in rhombischen Tafeln, die nicht verwittern, wenn man sie darin liegen lässt. Dieselben enthalten, gleichwie das Kalisalz, auf 3 Atome nur 1 Atom Krystallwasser, welches 3,88 Proc. ausmacht. Bei der trocknen Destillation gibt es Wasser, Ammoniak und ein Sublimat, welches aus unverändertem Salz besteht, gemischt mit schwefligsaurem und schwefelsaurem Ammoniak und ein wenig Schwefel.

Das *Barytsalz* und dessen Wassergehalt sind schon vorher bekannt gewesen. Bei der trocknen Destillation gibt es bei $+170^{0}$ den grössten Theil des Wassers ab, welches darin enthalten ist (1 Atomgewicht). Darauf folgt Schwefel und der Rest von jenem, und beim Glühen bleibt eine gelbweisse, zusammengesinterte Masse zurück, welche von 3 Atomen $\dot{Ba}\ddot{S}$, 2 Atomen $\dot{Ba}\breve{S}$ und 1 Atom $\dot{Ba}$ ausgemacht wird. 6 Atome Schwefel haben sich sublimirt. Da schwefligsaure Salze gewöhnlich durch Glühen zersetzt werden, so ist die Bildung hier unerwartet, aber sie lässt sich mit Sicherheit bei dem folgenden Salz darlegen.

Das *Strontiansalz* schiesst in grossen Krystallen an, so dass sich die abgedunstete Lösung desselben oft in einen einzigen Krystall verwan-

delt, der aber eine schwierig zu bestimmende Form hat. Es enthält 5 Atome oder 31,04 Proc. Wasser. Bei der trocknen Destillation verhält es sich wie das Barytsalz. Der geglühete Rückstand ist weiss und pulverförmig. Man kann daraus Schwefelstrontium mit Wasser ausziehen, und darauf löst Salzsäure daraus Strontianerde unter Entwickelung von schwefliger Säure auf und mit Zurücklassung von schwefelsaurer Strontianerde, die keine Spur von freiem Schwefel eingemischt enthält, zum Beweise, dass das schwefligsaure Gas nicht von der Zersetzung von dithioniger Säure herrührt.

Das *Kalksalz* und dessen Wassergehalt sind schon früher bekannt gewesen. Bei der trocknen Destillation scheint es ähnliche Producte zu geben, wie die vorhergehenden.

Das *Talkerdesalz* schiesst im Exsiccator in rechtwinkligen, vierseitigen Prismen an, die mit den Flächen eines Rhombenoctaëders zugespitzt sind. Die Krystalle sind klein und nicht glänzend genug um gemessen zu werden. Sie erhalten sich in der Luft und lösen sich leicht in Wasser. Alkohol fällt aus dieser Lösung nur eine concentrirtere Lösung des Salzes. Es enthält 6 Atome oder 43,95 Proc. Wasser, von dem bei + 170° nur die Hälfte weggeht. Bei der trocknen Destillation gibt es Wasser, Schwefel und schweflige Säure, und lässt einen halbgeschmolzenen Rückstand von schwefelsaurer und schwefligsaurer Talkerde, so wie freier Talkerde.

Mit dem Kalisalz bildet es ein Doppelsalz, welches unregelmässig krystallisirt und in der Luft

zerfliesst. Es besteht aus $\dot{K}\dddot{S} + \dot{M}g\dddot{S} + 6\dot{H}$. Der Wassergehalt beträgt 24,74 Proc.

Das *Manganoxydulsalz* wird durch Fällung der Auflösung des Strontiansalzes mit schwefelsaurem Manganoxydul erhalten. Es zersetzt sich beim Abdunsten. Alkohol fällt nur eine concentrirtere Lösung.

Das *Zinksalz* wird ebenfalls während der Abdunstung zersetzt. Aber wird es in concentrirter Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss gemischt, so schlägt Alkohol daraus feine weisse Krystallnadeln nieder, welche auf 1 Atom Salz 1 Aequivalent Ammoniak, 16,25 Proc., enthalten. Es zersetzt sich durch Wasser unter Abscheidung von Zinkoxyd.

Das *Eisenoxydulsalz* zersetzt sich etwas während der Verdünstung, aber man erhält es doch in kleinen grünen Krystallen. Dieses und die beiden folgenden Salze werden am besten so wie das Mangansalz bereitet.

Das *Nickelsalz* schiesst in grünen Krystallen an, deren Form der des Talkerdesalzes ähnlich ist, und welche 6 Atome oder 38,64 Proc. Wasser enthalten. Bei der trocknen Destillation bleibt nur Schwefelnickel zurück. Wird das Salz in Ammoniak aufgelöst und die Lösung mit wasserfreiem Alkohol vermischt, so fällt ein blaues Krystallpulver nieder, welches, mit Alkohol gewaschen, ausgepresst und sogleich in ein verschlossenes Gefäss gebracht werden muss, weil es in der Luft schnell zerstört wird. Es besteht aus 1 Atom Salz, 2 Aequivalenten Ammoniak (= 19,72 Proc.) und 6 Atomen Wasser (= 31,01 Proc.)

Das *Kobaltsalz* ist in Lösung blau, aber es

gibt im Exsiccator rothe Krystalle, die ganz so wie das Nickelsalz zusammengesetzt sind.

Das *Bleioxydsalz* ist schon bekannt gewesen. Die Angabe, dass es sich bei $+100^{\circ}$ schwärze, ist nicht gegründet. Wird es im Wasserbade völlig getrocknet, so verträgt es $+200^{\circ}$, ehe sich Merkmahle von Zersetzung zu zeigen anfangen.

Es löst sich in Lösungen der Salze von Alkalien und alkalischen Erden und gibt Doppelsalze, die aber keine Erhitzung vertragen.

Das *Kalidoppelsalz* schiesst nach hinreichender Verdunstung beim Erkalten in einer zusammenhängenden Masse von feinen seideglänzenden Nadeln an. Die Mutterlauge enthält immer einen Ueberschuss von dem Kalisalze. Aus der Lösung fällt Schwefelsäure nicht sogleich schwefelsaures Bleioxyd, sondern dies zeigt sich erst nach einer Weile, wo dann zugleich schweflige Säure frei und Schwefel abgesetzt wird. Durch Wasser erleidet das Salz eine partielle Zersetzung, wobei das Bleioxydsalz in glänzenden Krystallflittern abgeschieden wird. Es besteht aus $2\dot{K}\ddot{\breve{S}} + \dot{P}b\ddot{\breve{S}} + 2\dot{H}$.

Das *Natrondoppelsalz* auf dieselbe Weise erhalten, ist dem Kalisalz ganz ähnlich und es ist auch eben so zusammengesetzt. Ein Salz von anderer Zusammensetzung s. Jahresb. 1843, S. 129.

Das *Ammoniumoxyddoppelsalz* krystallisirt in grossen, farblosen rhombischen Prismen, deren stumpfer Winkel $= 140^{\circ}$ ist, aber die stumpfen Seitenkanten sind durch Flächen abgestumpft, die die grössten Flächen der Krystalle sind, wodurch sie das Ansehen von vierseitigen, rechtwinkligen Tafeln erhalten. Das Salz löst sich leicht in Wasser, aber die Lösung trübt sich nach einer

Weile und setzt Krystallflitter von Bleioxydsalz ab. In der Wärme fällt Schwefelblei daraus nieder. Das Salz besteht aus $2\dot{N}H^4\ddot{S} + \dot{P}b\ddot{S} + 3\dot{H}$; es enthält also 1 Atom Wasser mehr wie das Kalisalz.

Das *Barytdoppelsalz* wird nicht unmittelbar gebildet, aber es schlägt sich nach einigen Augenblicken nieder, wenn man eine Lösung des Bleisalzes in dem Kalisalze mit essigsaurem Baryt vermischt. Es bildet einen schweren kystallinischen Niederschlag.

Das *Strontiandoppelsalz* wird direct gebildet. Es krystallisirt nicht und Alkohol scheidet es nur als einen dicken Syrup ab.

Das *Kalkdoppelsalz* wird aus seiner Auflösung durch Alkohol in krystallinischen Körnern niedergeschlagen, welche aus $2\dot{C}a\ddot{S} + \dot{P}b\ddot{S} + 4\dot{H}$ bestehen.

Im Uebrigen gibt eine Lösung des Bleisalzes in dem Kalisalze einen weissen Niederschlag mit Quecksilberchlorid, und einen hellgrünen mit essigsaurem Kupferoxyd, der bald braun wird und sowohl Blei als auch Kupfer enthält.

Das *Quecksilberoxydsalz* hat für sich keinen Bestand, aber wohl in Verbindung mit anderen dithionigsauren Salzen. Diese werden erhalten, wenn man eine Lösung von einem dithionigsauren Salze mit alkalischer Basis in der Kälte auf Quecksilberoxyd wirken lässt. Dasselbe löst sich mit Erwärmung auf und das Salz setzt sich entweder beim Erkalten ab, oder es kann durch Alkohol niedergeschlagen werden.

Das *Kalidoppelsalz* schiesst in farblosen Pris-

men an, die sich im Sonnenlichte schwärzen. Seine Lösung wird nicht durch Jodkalium gefällt. Es besteht nach der Analyse aus $3\dot{Hg}\ddot{S} + 5\dot{K}\ddot{S}$ ohne Wasser.

Das *Natrondoppelsalz* kann nicht krystallisirt erhalten werden, und Alkohol scheidet es als eine dickflüssige Masse ab.

Das *Ammoniumoxyddoppelsalz* ist dem Kalisalz ähnlich, aber es ist so leicht zersetzbar, dass es schwierig frei von eingemengtem Zinnober erhalten werden kann. Es besteht aus $4\dot{N}H^4\ddot{S} + \dot{Hg}\ddot{S} + 2\dot{H}$.

Das *Kupferoxyddoppelsalz* wird erhalten, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zu einer Lösung von Kaliumdoppelsalz setzt. Nach kurzer Zeit trübt sich das Gemisch und setzt einen schönen rothbraunen Niederschlag ab, der in der Kälte nicht durch Kali oder durch Ammoniak zersetzt wird. Er enthält sowohl Quecksilber als auch Kupfer, in Gestalt von Oxydul, und besteht aus $3\dot{Hg}\ddot{S} + 5\dot{Cu}\ddot{S}$.

Doppelsalze des Kupferoxydulsalzes. Vermischt man eine Lösung von dem Kalisalze mit einer Lösung von schwefelsaurem oder essigsaurem Kupferoxyd, so färbt sie sich grün, und setzt nach einer Weile einen gelben krystallinischen Niederschlag ab, der aus $\dot{K}\ddot{S} + \dot{Cu}\ddot{S} + 2\dot{H}$ besteht, welcher sich aber leicht zersetzt und sich sowohl in der Flüssigkeit als auch während des Trocknens schwärzt. Er ist schwer löslich im Wasser. Kali scheidet Kupferoxydul daraus ab. Wird dieses Salz in einer Lösung des Kalisalzes aufgelöst und die Lösung mit Alkohol vermischt, so fällt

ein schwerer ölartiger Körper nieder, der bald zu einem weissen Salz erstarrt, welches in Wasser leichtlöslich ist, das Kochen verträgt und aus $3\dot{K}\ddot{S} + \bar{C}u\ddot{S} + 3\dot{\bar{H}}$ besteht.

Wendet man zu diesen Versuchen das Natronsalz an, so erhält man einen gelben Niederschlag, der nach Lenz (Jahresb. 1843, S. 130) = $2\dot{N}a\ddot{S} + 3\bar{C}u\ddot{S} + 5\dot{\bar{H}}$ ist. Wird dieser in dithionigsaurem Natron aufgelöst, so schlägt sich ein weisses Salz nieder, welches aus $3\dot{N}a\ddot{S} + \bar{C}u\ddot{S} + 2\dot{\bar{H}}$ besteht.

Unterphosphorigsaure Salze.

Wurtz*) hat einige unterphosphorigsaure Salze untersucht. Ich habe schon S. 41 angeführt, dass er gefunden hat, dass diese Salze nach der Formel $\dot{R}\dot{P} + 2\dot{\bar{H}}$ gebildet sind, so wie auch die Schlüsse, welche er in Rücksicht auf die Natur dieser Säure ziehen zu müssen geglaubt hat.

Die Salze mit Alkalien sind schwierig krystallisirt zu erhalten, sie zerfliessen in der Luft und oxydiren sich allmälig unter Bildung von phosphoriger Säure.

Das *Barytsalz* wird leicht durch Digestion von Phosphor mit Barythydrat oder auch selbst mit Schwefelbarium und Wasser erhalten. Im letzteren Falle ist es erforderlich, dasselbe mit ein wenig kohlensauren Bleioxyd zu schütteln, um es von Schwefelwasserstoff zu befreien. Nach der Verdunstung krystallisirt es in weissen Nadeln, die am leichtesten erhalten werden, wenn man die Lösung desselben in Wasser mit kleinen Portionen Alkohol nach einander vermischt, bis sie anfängt trübe zu werden, und sie sich dann selbst

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 318.

überlässt. Das Salz enthält 3 Atome Krystallwasser, welche 18,88 Proc. ausmachen, und wovon 1 Atom bei + 100° weggeht, die beiden übrigen aber können nicht eher abgeschieden werden, als bis das Salz durch die Hitze zersetzt wird. Legt man in die Lösung dieses Salzes ein Stück festes Kalihydrat, so entsteht beim Erwärmen eine Entwickelung von Wasserstoffgas, während sich ein weisser Niederschlag bildet, der phosphorigsaure Baryterde ist. Das Barytsalz löst sich in 3,5 Theilen kalten und in 3 Th. siedenden Wassers auf. Es ist unlöslich in Alkohol. In einem Wasser aufgelöst, welches die Säure im Ueberschuss enthält, und verdunstet, schiesst das Salz in quadratischen Tafeln an, welche 2 Atome $\dot{H}$ enthalten.

Das *Kalksalz* schiesst während einer langsamen Verdunstung in kleinen glänzenden, sechsseitigen Nadeln an, die sich in 6 Theilen kalten Wassers auflösen und nicht löslicher in siedendem sind. Sie verändern sich nicht in der Luft, und enthalten 2 Atome oder 20,94 Proc. Wasser, welches sich nicht abscheiden lässt.

Das *Bleioxydsalz* ist schwerlöslich in kaltem, aber leichter löslich in siedendem Wasser. Es schiesst in rechtwinklichen vierseitigen Prismen an, die oft zu grossen schönen Blättern zusammen wachsen. Es enthält 2 Atome Wasser = 10,65 Proc.

Mit Ueberschuss an Bleioxyd wird eine Flüssigkeit erhalten, die alkalisch reagirt, aber ein basisches Salz konnte nicht daraus abgeschieden werden. Basisches essigsaures Bleioxyd gibt keinen Niederschlag in der Auflösung des Salzes,

Jodkalium, welches mit $\frac{1}{60000}$ jodsauren Kalis verunreinigt ist, deutlich gelb wird, wenn man es in 15000 Th. Wasser auflöst und die Lösung mit Salpetersäure vermischt.

Fluorkalium.

H. Rose *) hat gezeigt, dass Fluorkalium bei seiner Krystallisation aus Wasser sowohl mit als auch ohne Krystallwasser erhalten werden kann. Er stellt verschiedene Betrachtungen über die Frage an, ob die bei der Auflösung der Haloidsalze in Wasser lange Zeit vertheidigte Idee richtig sei, dass sie sich nämlich durch dasselbe in salzsaure Oxydsalze verwandeln, gleichwie die Superchloride der elektronegativen Grundstoffe offenbar durch Wasser in Säuren verwandelt werden. Er hat dabei bemerkt, dass in diesen letzten Fällen stets Wärme entsteht, die die neue chemische Verbindung ausweist, dass sich aber bei der Auflösung von Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium, welche kein Wasser binden, in Folge des Uebergangs des Salzes aus dem festen in den flüssigen Zustand die Temperatur erniedrigt. Die Chlorüre, welche Wasser in Gestalt von Krystallwasser binden, entwickeln dabei, gleichwie andere Salze, Wärme; aber bei der Auflösung des wasserhaltigen Salzes entsteht Kälte. Hiervon machte jedoch das Fluorkalium eine Ausnahme, da es unbekannt war, dass dieses zerfliessende Salz, welches während fortgesetzter Verdunstung in der Form des Chlorkaliums anschiesst, Krystallwasser bindet. Als Rose eine solche Lösung Krystalle absetzen liess, und zur Herausnahme derer, welche sich gebildet hatten, die warme Mutterlauge

*) Poggend. Ann. LV, 556.

abgoss, erstarrte dieselbe zu einer Masse, welche aus langen strahligen Krystallen bestand, die wasserhaltiges Salz waren. Dieselbe Verbindung erhielt er durch Vermischung einer etwas concentrirten Lösung von Fluorkalium mit Alkohol. Die Untersuchung derselben ergab, dass sie 4 Atome = 38,34 Proc. Wasser enthalten.

Cyankalium.

Liebig*) hat folgende Vorschrift zur Bildung von Cyankalium gegeben. 8 Theile wasserfreies Cyankalium werden mit 3 Th., oder ungefähr mit einem gleichen Atomgewicht, feingeriebenen wasserfreien kohlensauren Kali's gemengt und das Gemenge auf einmal in einen vorher erhitzten hessischen Tiegel geschüttet, den man dann stärker bis zum schwachen Rothglühen erhitzt und in dieser Temperatur erhält. Das Salz wird braun, geräth in Fluss und nimmt eine hellere Farbe an. Man nimmt von Zeit zu Zeit an dem Ende eines Glasstabes eine Probe davon heraus, und wenn diese in geschmolzenem Zustande farblos ist, wird die Masse vorsichtig ausgegossen, wobei das geschmolzene Salz allein herausfliesst und das abgeschiedene Eisen in Gestalt einer grauen Masse zurückbleibt.

Die ausgegossene Masse ist nun ein Gemenge von 5 Atomgewichten Cyankalium und 1 Atomgewicht cyansaurem Kali, entstanden durch den Sauerstoff des angewandten kohlensauren Kali's von dem sich die Hälfte auf Kosten des Eisencyanürs in Cyankalium und die andere in cyansaures Kali verwandelt hat.

Dieses Salz kann nun, ohne dass die Einmengung von cyansaurem Kali nachtheilig ist, zu den

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI, 285.

meisten Zwecken angewandt werden, zu denen Cyankalium erforderlich ist.

Was im Tiegel zurückgeblieben ist wird mit Wasser ausgezogen und die filtrirte Lösung mit Schwefeleisen digerirt, wodurch es in ein Gemenge von Schwefelkalium und Cyaneisenkalium verwandelt wird, aus dem man durch Krystallisation das letztere wieder erhalten kann.

Liebig glaubt, dass dieses Cyankalium mit grösserem Vortheil zur Bereitung der Cyanwasserstoffsäure angewendet werden könne, als Cyaneisenkalium, weil dieses, wenn es wie wir im Vorhergehenden, S. 89, gesehen haben dazu angewandt wird, nach seiner Berechnung nur $\frac{2}{3}$ von der Cyanwasserstoffsäure liefert, welche das Salz bilden könnte, wenn sich nicht die in Säuren unlösliche Verbindung absetzte.

Da es sich hier nur um einen öconomischen Vortheil handeln kann, so möchte dieser wohl nicht so gross sein, wenn er überhaupt einer ist. Das Cyankalium ist so wohlfeil, dass der Verlust, welchen man dadurch erleidet, dass zu der Quantität Blausäure, die man bereiten will, $\frac{1}{3}$ oder selbst $\frac{2}{3}$ mehr davon angewandt werden müssen, so wie die dazu erforderliche grössere Quantität Schwefelsäure wohl völlig durch die Kosten gedeckt werden, welche die Hervorbringung des Cyankaliums herbeiführt, nämlich durch den Verlust von fast 22 Procent Salz, welche Kohlensäure und Ammoniak, anstatt Cyanwasserstoffsäure, liefern, und von dem Theil des Salzes, der in dem Tiegel zurückbleibt und mit Arbeitskosten zu Gute gemacht werden muss. Hierzu kann man noch eine nicht unbedeutende Entwickelung

von Kohlensäuregas hinzufügen, welche vor sich gehen muss, während die Destillation geschieht, und mit welcher Blausäure abdünstet.

Liebig hat ferner auf das Cyankalium als eins der kräftigsten Reductionsmittel, die die Chemie anwenden kann, aufmerksam gemacht. Schmilzt man Cyankalium in einem Tiegel, und wirft in das glühende Salz Eisenoxyd, Kupferoxyd u. s. w., so wird das Metall reducirt und das Cyankalium in cyansaures Kali verwandelt. Von den Oxyden des Zinns und Antimons erhält man auf diese Weise bei einer sehr schwachen Glühhitze angesammelte Reguli von diesen Metallen, von denen dann nichts durch die Hitze zerstreut wird. Dasselbe glückt auch mit den Schwefelverbindungen derselben, wodurch das Cyankalium in Rhodankalium verwandelt wird.

Er gibt ferner an, dass das Cyankalium als chemisches Scheidungsmittel angewandt werden kann, und führt als Beispiel eine Methode an, um Nickel und Kobalt zu scheiden, die sich auf die Eigenschaft der Doppelcyanüre dieser Metalle mit Kalium gründet, dass, wenn die saure Auflösung der Metalle mit Cyankalium vermischt wird, bis sich das Gefällte wieder aufgelöst hat, das Kaliumdoppelcyanür durch gelinde Digestion in Kaliumkobaltcyanid übergeht, welches nicht durch Säuren gefällt wird, während sich dagegen das Doppelcyanür von Nickel zersetzt unter Fällung von Cyannickel. Ein geübtes Auge entdeckt leicht, dass dieses in der Wirklichkeit bei Analysen noch nicht versucht worden ist, wobei ausserdem je nach der ungleichen relativen Quantität der Metalle verschiedene Methoden befolgt werden müs-

zerfliesst. Es besteht aus $\dot{K}\dddot{S} + \dot{M}g\dddot{S} + 6\dot{H}$. Der Wassergehalt beträgt 24,74 Proc.

Das *Manganoxydulsalz* wird durch Fällung der Auflösung des Strontiansalzes mit schwefelsaurem Manganoxydul erhalten. Es zersetzt sich beim Abdunsten. Alkohol fällt nur eine concentrirtere Lösung.

Das *Zinksalz* wird ebenfalls während der Abdunstung zersetzt. Aber wird es in concentrirter Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss gemischt, so schlägt Alkohol daraus feine weisse Krystallnadeln nieder, welche auf 1 Atom Salz 1 Aequivalent Ammoniak, 16,25 Proc., enthalten. Es zersetzt sich durch Wasser unter Abscheidung von Zinkoxyd.

Das *Eisenoxydulsalz* zersetzt sich etwas während der Verdunstung, aber man erhält es doch in kleinen grünen Krystallen. Dieses und die beiden folgenden Salze werden am besten so wie das Mangansalz bereitet.

Das *Nickelsalz* schiesst in grünen Krystallen an, deren Form der des Talkerdesalzes ähnlich ist, und welche 6 Atome oder 38,64 Proc. Wasser enthalten. Bei der trocknen Destillation bleibt nur Schwefelnickel zurück. Wird das Salz in Ammoniak aufgelöst und die Lösung mit wasserfreiem Alkohol vermischt, so fällt ein blaues Krystallpulver nieder, welches, mit Alkohol gewaschen, ausgepresst und sogleich in ein verschlossenes Gefäss gebracht werden muss, weil es in der Luft schnell zerstört wird. Es besteht aus 1 Atom Salz, 2 Aequivalenten Ammoniak (=19,72 Proc.) und 6 Atomen Wasser (=31,01 Proc.)

Das *Kobaltsalz* ist in Lösung blau, aber es

gibt im Exsiccator rothe Krystalle, die ganz so wie das Nickelsalz zusammengesetzt sind.

Das *Bleioxydsalz* ist schon bekannt gewesen. Die Angabe, dass es sich bei + 100° schwärze, ist nicht gegründet. Wird es im Wasserbade völlig getrocknet, so verträgt es + 200°, ehe sich Merkmahle von Zersetzung zu zeigen anfangen.

Es löst sich in Lösungen der Salze von Alkalien und alkalischen Erden und gibt Doppelsalze, die aber keine Erhitzung vertragen.

Das *Kalidoppelsalz* schiesst nach hinreichender Verdunstung beim Erkalten in einer zusammenhängenden Masse von feinen seideglänzenden Nadeln an. Die Mutterlauge enthält immer einen Ueberschuss von dem Kalisalze. Aus der Lösung fällt Schwefelsäure nicht sogleich schwefelsaures Bleioxyd, sondern dies zeigt sich erst nach einer Weile, wo dann zugleich schweflige Säure frei und Schwefel abgesetzt wird. Durch Wasser erleidet das Salz eine partielle Zersetzung, wobei das Bleioxydsalz in glänzenden Krystallflittern abgeschieden wird. Es besteht aus $2\dot{K}\ddot{\breve{S}} + \dot{P}b\ddot{\breve{S}} + 2\dot{H}$.

Das *Natrondoppelsalz* auf dieselbe Weise erhalten, ist dem Kalisalz ganz ähnlich und es ist auch eben so zusammengesetzt. Ein Salz von anderer Zusammensetzung s. Jahresb. 1843, S. 129.

Das *Ammoniumoxyddoppelsalz* krystallisirt in grossen, farblosen rhombischen Prismen, deren stumpfer Winkel = 140° ist, aber die stumpfen Seitenkanten sind durch Flächen abgestumpft, die die grössten Flächen der Krystalle sind, wodurch sie das Ansehen von vierseitigen, rechtwinkligen Tafeln erhalten. Das Salz löst sich leicht in Wasser, aber die Lösung trübt sich nach einer

Wasser auf und setzt zu der Lösung 1 Aequivalentgewicht Jod, welches sich auflöst ohne das Salz zu färben. Man braucht nicht zu wiegen und trifft leicht den richtigen Punkt, wenn man das Jod in kleinen Portionen nach einander zusetzt, so lange die Lösung nicht dadurch gefärbt wird. Das Jod vereinigt sich, wie bereits S. 37 angegeben worden ist, mit dem einen Atom Natrium, dessen Atom Sauerstoff nebst 1 Aequivalent dithioniger Säure mit dem Aequivalent dithioniger Säure in dem anderen Atom von dem Salze zusammentreten, und man erhält eine Auflösung von 1 Atom Jodnatrium, gemengt mit 1 Atom tetrathionsaurem Natron. Auf ähnliche Weise kann man aus anderen dithionigsauren Salzen entsprechende Gemenge von Iodür und tetrathionsaurem Salz bereiten. Sie haben nicht angeführt, wie diese Salze geschieden werden, oder ob das Natronsalz in Alkohol löslich oder unlöslich ist, in welchem letzteren Falle dasselbe durch Alkohol von dem Natriumjodür dürfte geschieden und in fester Form erhalten werden können. Bei längerer Aufbewahrung setzen sich die Bestandtheile in der Lösung um, das Natron sättigt sich mit Schwefelsäure, schweflige Säure wird entwickelt und Schwefel niedergeschlagen. Diese Metamorphose findet sehr rasch statt, wenn man die Flüssigkeit aufkocht.

Phosphorsaures Natron.

Malaguti*) hat auf eine unrichtige Berechnung des Wassergehalts im krystallisirten phosphorsauren Natron aufmerksam gemacht. Bekanntlich verliert es beim Glühen über 64 Procent.

*) Journ. f. pr. Chem. XXVII, 51.

Clarke fand 64,15 Proc. und Malaguti 64,25 Proc. Dies beträgt nicht 25, sondern 27 Atome, die in Procenten 64,482 ausmachen. — Beim Verwittern verliert es 62 bis 62,5 Proc. 62,1 entsprechen 26 Atomen. Daraus folgt, dass die bisher angenommenen Atomzahlen, 24 beim Verwittern und 25 beim Glühen, auf 26 und 27 erhöht werden müssen.

Essigsaures Natron.

Anthon*) hat angegeben, dass ein während freiwilliger Verdunstung angeschossenes essigsaures Natron mehr Krystallwasser enthält, wie das, was sich beim Erkalten einer in der Wärme concentrirten Auflösung absetzt. In dem bei freiwilliger Abdunstung angeschossenen fand er 49,8 Proc. Krystallwasser; 49,6 entsprechen 9 Atomen. Das andere enthielt 40,11 Proc. was 6 Atomen entspricht. In wie fern sich die Krystalle durch ihre Form unterscheiden, ist nicht angegeben worden.

Lithion. Kohlensaures.

Wittstein**) hat bei der Bereitung des kohlensauren Lithions, welche am besten durch Fällung einer concentrirten Lösung von Chlorlithium mit conc. kohlensaurem Ammoniak geschieht, die Bemerkung gemacht, dass die Fällung nur unbedeutend stattfindet, wenn das Ammoniaksalz Sesquicarbonat oder Bicarbonat ist, und dass man deshalb das Ammoniaksalz in 5 Th. heissen Wassers auflösen müsse, um dadurch den Ueberschuss an Kohlensäure auszutreiben. Besser würde es dann wohl in jeder Hinsicht sein, dasselbe in einer geringeren Quantität Wassers aufzulösen, welches mit der zur

*) Buchn. Repert. Z. R. XVI, 347.
**) Buchn. Repert. Z. R. XXVIII, 30.

Sättigung der Kohlensäure erforderlichen Menge kaustischen Ammoniaks versetzt worden ist, wodurch man eine so concentrirte Lösung erhält, als man nur wünscht. Alles Lithion wird nicht niedergeschlagen, aber das nicht gefällte wird wieder gewonnen, wenn man die Flüssigkeit abdunstet und den Rückstand glüht, in Gestalt von Chlorlithium. Der Niederschlag wird mit Alkohol von 80 Proc. gewaschen. Es bildet ein äusserst feines und lockeres weisses Pulver.

Bariumsalze. Tetrathionsaurer Baryt.

Fordos und Gelis*) bereiten tetrathionsauren Baryt auf folgende Weise: Sie bereiten zunächst dithionigsauren Baryt dadurch, dass eine concentrirte Lösung von dithionigsaurem Natron mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von neutraler essigsaurer Baryterde vermischt wird, welche so lange hinzugefügt wird, als noch ein Niederschlag dadurch entsteht. Dann wird die Flüssigkeit mit Alkohol verdünnt und der Niederschlag mit wasserhaltigem Alkohol gewaschen, bis daraus das essigsaure Natron und das überschüssig zugesetzte Barytsalz entfernt sind. Darauf wird er durch Pressen von Alkohol befreit, mit einer kleinen Menge Wassers zu einem dünnen Brei angerührt, und dieser mit kleinen Portionen Jod nach einander gemischt, bis die Flüssigkeit anfängt, Merkmale von Färbung durch Jod zu zeigen. Im Anfange löst sich das Salz sehr rasch auf, aber am Ende erstarrt alles zu einer Masse, aus welcher der Jod-Ueberschuss und das Jodbarium mit starkem Alkohol ausgewaschen werden, bis das Durchgehende kein Jodbarium mehr aufgelöst enthält.

*) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 489.

Der Rückstand wird durch Pressen von Alkohol befreit und getrocknet, worauf man ihn in sehr wenig Wasser auflöst, die Lösung filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlässt, wobei er anschiesst. Man kann die Lösung auch mit Alkohol vermischen, bis sie gerade anfängt gefällt zu werden, worauf sich dann nach 12 Stunden schöne farblose Krystalle daraus abgesetzt haben. Die Form derselben ist nicht angegeben worden. Das Salz schmeckt bitter, verändert sich nicht in trockner Luft, aber es färbt sich in feuchter Luft allmälig gelb. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, aber wenig löslich in Alkohol. Das Salz besteht aus $\dot{B}a S^4 O^5 + 2\dot{H}$. Der Wassergehalt beträgt 9,05 Procent.

Wird die Lösung dieses Salzes mit den Sulfaten anderer Basen vermischt, so schlägt sich schwefelsaurer Baryt nieder, und in der Lösung bleibt das tetrathionsaure Salz der angewandten Base zurück. Diese können nur schwierig concentrirt werden, weil sie keine Erwärmung vertragen, aber man kann sie, gleichwie das Barytsalz durch Alkohol abscheiden.

Bisulfat von Baryterde.

Ich habe gefunden, dass sich geglühete schwefelsaure Baryterde, wenn man sie mit Schwefelsäure übergiesst und damit gelinde digerirt, in feine körnige Krystalle verwandelt, die aus $\dot{B}a\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$ bestehen und durch Wasser sogleich zersetzt werden. Wenn die davon abgegossene Schwefelsäure langsam Feuchtigkeit anzieht, so schiessen daraus seideglänzende Nadeln an, welche $\dot{B}a\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S} + 2\dot{H}$ sind.

Bisulfat von Kalkerde.

Wird geglüheter Gyps auf ähnliche Weise mit

Schwefelsäure behandelt, so verwandelt er sich ebenfalls in Krystalle, die etwas grössere Körner bilden, und welche aus $\dot{Ca}\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$ bestehen. Diese sauren Salze werden augenblicklich durch Wasser zersetzt, welches den Ueberschuss an Säure auszieht.

Thonerdesalze. Alaun.

Hertwig*) hat die verschiedenen Wassergehalte untersucht, mit denen der Alaun in ungleichen Verhältnissen verbunden sein kann. Krystallisirter Alaun verwandelt sich, wenn man ihn mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst und 14 Tage lang damit in einer verschlossenen Flasche stehen lässt, in eine kleisterartige Masse. Giesst man dann Wasser hinzu, so erhitzt sich die Masse sehr stark und erstarrt. Löst man die Masse in siedendem Wasser auf, so scheidet die Lösung beim Erkalten ein Krystallmehl aus, welches, wenn man es nach der Abscheidung in siedendem Wasser löst, octaëdrische Krystalle geben soll, die jedoch nicht mehr als 32,741 Procent oder 14 Atome Wasser enthalten. Dieser Versuch ist von Heintz wiederholt worden, der ihn in Allem richtig fand, ausser im Wassergehalt, der = 24 Atome gefunden wurde, wie in gewöhnlichem Alaun.

Löst man Alaun in warmer Schwefelsäure und erhitzt man die Lösung so, dass Wasser weggeht, so fällt nachher der Alaun in Gestalt eines körnigen Mehls daraus nieder, dessen Abscheidung man durch Zusatz von mehr concentrirter Schwefelsäure befördern kann. Das so abgesetzte Salz enthält 9,4 Proc. Wasser, was 3 Atomen ent-

*) Poggend. Ann. LV, 99 und 231.

spricht. Es besitzt dieselbe Schwerlöslichkeit in Wasser, wie das pharmaceutische Praeparat: Alumen exsiccatum oder ustum. — Wird krystallisirter Alaun in seinem Krystallwasser geschmolzen und bei + 100° so lange erhalten, als er noch an Gewicht verliert, so verliert er 18,95 Procent und verwandelt sich in eine klare glasartige Masse, die jetzt 14 Atome chemisch gebundenes Wasser enthält. Wird der Versuch bei + 120° fortgesetzt, so verliert er 36,094 Proc. Wasser, und das, was dann zurückbleibt, enthält 5 Atome Wasser. Er verliert darauf kein Wasser mehr, als bis die Temperatur über + 160° gestiegen ist, und erhält man ihn bei + 180°, bis er in dieser Temperatur nichts mehr verliert, so beträgt der Verlust 43,5 Proc., und der Rückstand enthält dann nur noch 1 Atom Wasser, von dem, wenn man den Versuch fortsetzt, bei + 200° die Hälfte weggeht, so dass eine Verbindung von 2 Atomen Salz mit 1 Atom Wasser zurückbleibt.

Beryllerdesalze.

v. Awdejew *) hat die Zusammensetzung verschiedener Berylliumsalze untersucht. Ich habe schon angeführt, dass diese Untersuchung die Entdeckung eines anderen Atomgewichts des Berylliums, als wie wir vorher angenommen hatten, veranlasst hat. *Chlorberyllium*, aus Wasser angeschossen, bildet eine krystallinische Masse, die 4 Proc. Wasser enthält.

Fluorberylliumkalium in Schuppen angeschossen, ist nach seinen Versuchen wasserfrei und besteht aus $3KFl + GFl^3$.

*) Poggend. Ann. LVI, 102.

Rothe, den man daran gefunden hat, eingemengtem Didymsalz angehört.

Schwefelsaures Ceroxyd wird erhalten, wenn man das reine Oxyd in concentrirter Schwefelsäure bis zur Sättigung auflöst. Es ist nach dem Trocknen schön gelb, und diese Farbe wird beim gelinden Erhitzen anfangs brandgelb und nachher zinnoberroth, was jedoch beim Erkalten wieder in Gelb zurückkehrt. Das Salz löst sich mit rothgelber Farbe in einer kleinen Quantität Wassers auf, aber wird diese Lösung bis zum Kochen erhitzt, so setzt sich das Salz in Gestalt einer halbdurchsichtigen, weichen, zähen und sehr klebenden Masse ab. Verdünnt man die concentrirte Lösung mit kaltem Wasser, so wird sie hellgelb, und es scheidet sich bald darauf ein schwefelgelbes Pulver ab, welches ein basisches Salz ist, das 2500 Th. Wasser zu seiner Auflösung bedarf.

Das *Doppelsalz mit Kali* ist vollkommen unlöslich in Wasser, welches mit schwefelsaurem Kali gesättigt ist. Bei seiner Wiederauflösung in Wasser setzt es eine Portion basisches Salz ab.

Das Ceroxydhydrat löst sich bei der Behandlung mit verdünnten Säuren nicht auf, aber es nimmt einen Theil von der Säure auf und verwandelt sich damit in ein basisches Salz. Nur wenn das Ceroxydhydrat Lanthanoxyd oder Didymoxyd enthält, so geht ein Theil von dem Ceroxyd in Gestalt von einem Doppelsalze mit in die Auflösung.

Lanthansalze. *Schwefelsaures Lanthanoxyd* wird neutral erhalten, wenn man Lanthanoxyd in verdünnter Schwefelsäure auflöst die Lösung zur Trockne

verdunstet und den Ueberschuss an Schwefelsäure durch gelinde Hitze daraus austreibt. Es ist wie alle reine Salze des Lanthans farblos. Wird dies Salz zu Pulver gerieben und in kleinen Portionen nach einander in Wasser von + 2° bis + 3° geschüttet, während man das Gefäss abkühlt, so dass die Temperatur, welche sich durch die Vereinigung des Salzes mit Wasser erhöht, nicht + 13° übersteigen kann, so löst sich das wasserfreie Salz in weniger als in 6 Theilen Wasser auf, und wenn sich die Temperatur nicht über + 13° erhöhen kann, so erhält sich die Lösung unverändert. Aber wird die Lösung bis zu + 30° erhitzt, so fängt das Salz an, sich in sternförmig gruppirten Krystallbüscheln abzusetzen und nach einigen Minuten ist die Flüssigkeit in Folge dieser Krystallisation fast ganz erstarrt. Auch wenn man die Flüssigkeit beim Beginn der Krystallisation abkühlt, so wird diese doch nicht dadurch gehemmt, sondern sie geht bis zu Ende fort. Wenn eine Lösung von + 12° bis + 14° an einem Punkt erwärmt wird, so dass hier die Krystallisation beginnt, so verbreitet sie sich auch durch den nicht erwärmten Theil. Dieses Salz enthält 3 Atome Krystallwasser, und die Erklärung dieses Verhaltens scheint darin zu liegen, dass bei der Auflösung des wasserfreien Salzes in kaltem Wasser ein Salz mit einem anderen Wassergehalt entsteht, welches leichter löslich ist. Aber in einer gewissen Temperatur geschieht die Umsetzung zu 3 Atomen, und hat sie einmal begonnen, so geht sie durch die ganze Flüssigkeit hindurch, wenn diese auch nicht die Temperatur besitzt, worin die Umsetzung beginnt.

Giesst man wenig Wasser auf das wasserfreie Salz, so erhitzt es sich damit, und man erhält dasselbe Salz. Wird eine verdünnte Lösung davon abgedunstet, so schiesst es allmälig daraus in kleinen sechsseitigen Prismen mit sechsseitiger Zuspitzung an. Es bedarf bei + 23° nicht weniger als 42½ Theile Wasser zu seiner Auflösung und bei + 100° ungefähr 115 Th. Diese Eigenschaft des Lanthansalzes, dass nämlich die Lösung desselben in kaltem Wasser durch Erwärmen gefällt wird, ist es, welche zur Trennung desselben von schwefelsaurem Didymoxyd angewandt worden ist. Das schwefelsaure Lanthanoxyd verliert in strenger Glühhitze die Hälfte seiner Schwefelsäure und lässt ein basisches Salz zurück.

Salpetersaures Lanthanoxyd ist ein zerfliessliches Salz, welches aus einer syrupdicken Lösung in grossen farblosen prismatischen Krystallen anschiesst. Beim gelinden Erhitzen verliert es sein Krystallwasser und schmilzt zu einem klaren Liquidum, welches zu einer klaren, glasähnlichen Masse erstarrt. In stärkerer Hitze verliert es auch Säure und erstarrt darauf emailweiss. In diesem Zustande, wo es ein Gemenge von basischem und von neutralem Salz ist, zeigt es die sonderbare Eigenschaft, dass es nach erfolgter Erstarrung zu einem voluminösen Mehl zerfällt, mit einer Decrepitation, welche Theile davon mehrere Zoll weit aus dem Tiegel wirft. In stärkerer Hitze, z. B. bei + 400° verwandelt sich das Salz ganz und gar in ein basisches, und zeigt dann diese Decrepitation nicht. In noch stärkerer Hitze wird es zersetzt mit Zurücklassung von

Oxyd. Das neutrale Salz löst sich leicht in Alkohol.

Die Vereinigungskraft des Lanthanoxyds ist so gross, dass kaustisches Ammoniak aus den Lösungen seiner Salze nur ein basisches Salz ausfällt, welches sich nicht auf einem Filtrum auswaschen lässt, sondern sich in reinem Wasser auflöst zu einer Milch, die durch das Papier geht, was sogleich stattfindet, wenn das Wasser siedend ist. Wird das basische Salz lange auf dem Filtrum gelassen, so zieht es Kohlensäure an, und dann geht das neutrale Salz durch mit Zurücklassung von kohlensaurem Lanthanoxyd.

Weinsaures Lanthanoxyd ist in kaustischem Ammoniak auflöslich.

Didymsalze.

Schwefelsaures Didymoxyd ist, was seine Bereitung anbetrifft, beim Didymoxyd erwähnt worden. Nach Wallmark's Messung scheint seine Krystallform dem triklinometrischen System anzugehören. Die Krystalle lösen sich ziemlich langsam in Wasser, aber sie bedürfen zu ihrer Auflösung nicht viel davon, ungefähr 5 Theile bei $+15^{0}$ bis $+20^{0}$. Das wasserfreie Salz löst sich rasch auf, wenn man es als Pulver in kleinen Portionen nach einander in Wasser einrührt. Die in der Kälte gesättigte Lösung setzt bei $+53^{0}$ das Salz in Krystallen ab, deren Menge sich mit der Temperatur vermehrt, so dass 1 Theil Salz im Sieden 50,5 Th. Wasser nöthig hat, um sich aufgelöst zu erhalten. Es verträgt gelindes Glühen ohne zersetzt zu werden. Nach einstündigem Weissglühen hat es $\frac{2}{3}$ von seiner Säure verloren. Es gibt mit schwefelsaurem Kali ein amethystrothes Doppelsalz, welches in einer gesättigten Lö-

sung von schwefelsaurem Kali vollkommen unlöslich ist.

Salpetersaures Didymoxyd ist zerfliesslich und krystallisirt schwierig. In Gestalt eines Syrups hat die Lösung eine schön rothe Farbe, die sich im reflectirten Lichte ins Blaue zieht. Das Salz kann nicht geschmolzen werden ohne viel von seiner Säure zu verlieren. Die erstarrte Masse zeigt nicht die Decrepitation des Lanthansalzes.

Manganoxydsalze.

Lea*) hat Versuche über das Verhalten verschiedener Säuren zu Manganoxyd, $\ddot{\text{Mn}}$, angestellt, aber sie sind nicht so ausgeführt worden, dass hier mehr daraus angeführt zu werden verdient, als dass solche Salze mit mehreren, sowohl organischen als auch unorganischen Säuren wirklich existiren, dass deren Lösung oft roth ist, aber die Salze selbst zuweilen ungefärbt sind, und dass die Auflösung dieser Salze das Cyaneisenkalium mit grüner Farbe niederschlagen, so wie auch, dass Platinchlorid einen gelblichen Niederschlag geben soll.

Eisensalze. Cyaneisen.

Posselt**) hat einige sehr interessante Versuche über Cyaneisen und dessen Verbindungen mit Cyanwasserstoffsäure mitgetheilt, welche bekanntlich in den elektronegativen Eigenschaften selbst die Cyanwasserstoffsäure übertreffen.

Wird eine Auflösung von Wasserstoffeisencyanür $= 2\text{HCy} + \text{FeCy}$ mit Aether gemischt und umgeschüttelt, so fallen daraus feine weisse Schuppen nieder, so dass, wenn die Lösung etwas concentrirt war, die Masse breiförmig wird. Sie

*) Silliman's Americ. Journ. XLII. 81.

**) Ann. d. Ch. und Pharm. XLII. 163.

kann dann auf ein Filtrum genommen werden und abtropfen, worauf man sie durch Waschen mit einem Gemenge von Alkohol und nicht zu wenig Aether von Wasser befreit, auspresst und rasch über Schwefelsäure im luftleeren Raume trocknet. Man erhält sie dann in Gestalt eines weissen Pulvers.

Die Bereitung dieser Verbindung ist mit Beihülfe von Aether so leicht, dass wenn man Kaliumeisencyanür in wenig Wasser auflöst, die Lösung durch Kochen wohl von Luft befreit und in einer angefüllten und verschlossenen Flasche erkalten lässt, dieselbe dann mit einer ebenfalls luftfreien Salzsäure im Ueberschuss vermischt und das Gemenge mit Aether schüttelt, das Wasserstoffeisencyanür sich auf dieselbe Weise abscheidet. Man scheidet darauf die Mutterlauge ab, löst den Niederschlag in wenig Alkohol, dem man ein wenig Schwefelsäure zusetzen kann, um alles Kalisalz völlig daraus abzuscheiden, filtrirt die syrupdicke Lösung, wenn sie trübe ist, schüttelt sie mit Aether und wäscht nach der angeführten Methode aus.

In diesem Fall hat der Aether nicht den geringsten Einfluss auf die Zusammensetzung des Wasserstoffeisencyanürs und vereinigt sich nicht damit; derselbe macht es nur unlöslich. Um es aus Wasser auszufällen ist nur sehr wenig Aether erforderlich, aber zur Abscheidung aus Alkohol bedarf es einer grösseren Menge.

Es ist weiss mit einem Stich ins Gelbe. Trocken erhält es sich in trockner Luft, aber durch Feuchtigkeit verwandelt es sich bald in Berlinerblau. Es verträgt im trocknen Zustande + 100°

ohne sein Gewicht zu verändern. Durch höhere Temperatur wird es getheilt in wasserfreie Blausäure, die weggeht, und in Eisencyanür, welches zurückbleibt. Hat die Luft Zutritt, so bleibt Berlinerblau zurück. Es ist leicht löslich in Wasser, wird aber allmälig in der Lösung zersetzt, so dass Eisencyanür niederfällt und Cyanwasserstoffsäure in der Flüssigkeit frei wird. Beim Zutritt der Luft geht dies rasch vor sich und mit Abscheidung von Berlinerblau. Es ist viel leichter löslich in Alkohol als in Wasser, und gibt damit eine farblose syrupdicke Lösung, die sich auch allmählig zersetzt, wenn man die Luft nicht davon abhält, und sogleich, wenn man sie bis zum Sieden erhitzt. Beim Verdunsten im luftleeren Raume über Schwefelsäure setzt sich das Wasserstoffeisencyanür in ziemlich harten, warzenähnlichen Krystallen ab.

Das Wasserstoffeisencyanid $= 3\text{HCy} + \text{FeCy}^3$ setzt, wenn man es in Wasser auflöst und die Lösung kocht, unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure ein leichtes, schönes, dunkelgrünes Pulver ab, welches so fein ist, dass es leicht durch's Filtrum geht. Diese grüne Verbindung verträgt $+ 200^0$ ohne zersetzt zu werden, aber zwischen $+ 230^0$ und $+ 240^0$ gibt sie ein wenig Cyan ab und verwandelt sich in Berlinerblau. Sie wurde durch die Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome	Berechn.
Eisen	33,44	2	33,83
Cyan	49,52	6	49,35
Wasser	16,58	3	16,78

$= \text{FeCy}^3 + 3\dot{\text{H}}$.

Bekanntlich fällt, wenn man Kaliumeisencyanid mit einer Lösung von Kieseleisenfluorid vermischt, Fluorkieselkalium nieder, während Eisencyanid in der Lösung zurückbleibt, als eine dunkel gelbbraune Flüssigkeit von zusammenziehendem Geschmack, welche durch freiwillige Verdunstung zwar concentrirt werden kann, die sich aber vor dem Eintrocknen in Berlinerblau verwandelt. Wir haben hier also das Eisencyanid in zwei bestimmt verschiedenen isomerischen Modificationen, entsprechend dem Verhalten des Cyans, welches dasselbe in mehreren anderen seiner Verbindungen zeigt. Diese Entdeckung von Posselt erklärt ein anderes Räthsel. Ich habe in der dritten deutschen Auflage meines Lehrbuchs der Chemie, Th. IV, S. 417, einer grünen in Schuppen angeschossenen isomerischen Modification von Doppelcyanüren erwähnt, welche dieselbe Zusammensetzung haben wie die gewöhnlichen, und welche nicht anders als durch Erhitzung bis zum Schmelzen in die gewöhnliche Modification zurückgeführt werden können, wobei aber ein Theil zerstört wird. Es scheint jetzt offenbar vorzuliegen, dass das Eisencyanür darin das Cyan in derselben isomerischen Modification enthält, wie in dem von Posselt analysirten Cyanid. Diese grünen Cyaneisenverbindungen verdienen, dass man ihnen eine grössere Aufmerksamkeit zuwendet, als dies bis jetzt geschah. Zu dieser Art von Verbindungen gehört auch die von Pelouze analysirte grüne Cyaneisenverbindung (Jahresb. 1840, S. 259).

Kaliumeisencyanid.

Posselt hat ferner auf die Schwierigkeit aufmerksam gemacht, welche bei der Bereitung des

Kaliumeisencyanids stattfindet, um ein reines krystallisirtes rothes Salz zu erhalten. Die Ursache davon liegt in der Einmengung der grünen Verbindung und er schreibt deshalb vor, bei der Bereitung dieses Salzes das Chlorgas in eine verdünnte Lösung von Kaliumeisencyanür bis zur völligen Zersetzung zu leiten, die Flüssigkeit dann in der Wärme zu verdunsten und, wenn sie bis zum Krystallisationspunkte gekommen ist, bis zum Sieden zu erhitzen und ein Paar Tropfen kaustische Kalilauge zuzusetzen, wodurch die grüne Verbindung zersetzt und Eisenoxyd abgeschieden wird. Die hierzu nöthige Quantität Kalilauge darf nicht überschritten werden, weil dadurch auch das Cyanidsalz zersetzt werden würde. Darauf wird die Flüssigkeit filtrirt und zur Krystallisirung sehr langsam erkalten gelassen.

Cyaneisen für die Photographie. Herschel's Siderotypie.

J. Herschel *) hat gefunden, dass ein Papier, welches zuerst mit einer Lösung von citronensaurem Eisenoxyd in Ammoniak (Ammonio-citrate of iron, was jedoch ebensowohl $\dot{N}H^4\bar{C} + \dot{F}e\bar{C}$ bedeuten kann) übergossen und getrocknet worden ist, und darauf in eine Lösung von rothem Cyaneisenkalium getaucht wird, ein photographisches Bild gibt, wenn man es einige wenige Augenblicke lang in eine Camera obscura bringt.

Aber wird das Papier, nachdem es mit citronensaurem Eisenoxyd überzogen worden ist, nicht mit der Cyanverbindung übergossen, sondern direct der Camera obscura ausgesetzt, so entsteht darauf eine kaum sichtbare Zeichnung, die hervorkommt, wenn man das Papier mit einer Lö-

*) Phil. Mag. XXI, 225.

sung von neutralem Goldchlorid übergiesst, aber nicht sogleich völlig scharf wird. Das Papier wird nach einigen Augenblicken dunkler, und die Zeichnung bekommt dann, um mich Herschel's Worte zu bedienen, eine Schärfe und Vollkommenheit in den Einzelheiten, dass sie durch Nichts übertroffen werden kann. — Herschel nannte dies anfangs *Chrysotypie*; inzwischen da er nachher fand, dass eine neutrale Silberlösung denselben Effect, zwar langsamer aber mit grösserer Intensität, hervorbringt, so nennt er es lieber *Siderotypie* (von σιδερος, Eisen). Der Versuch scheint in einer durch das Licht hervorgebrachten Reduction des Eisenoxydsalzes zu Oxydulsalz zu bestehen, welches darauf das edle Metall reducirt und dadurch zum Oxydsalz zurückkehrt. Es versteht sich, dass nach der Einwirkung des Lichts und nach dem Hervorkommen des Bildes das Salz aus dem Papier mit Wasser ausgezogen wird.

Schwefelsaures Eisenoxydul.

Abich*) hat ein Salz von Eisenoxyd-Oxydul mit Schwefelsäure entdeckt und analysirt. Dasselbe wird auf folgende Weise erhalten: Man löst 16 Theile reines krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul in Wasser zu einer nicht gar zu schwachen Lösung auf, vermischt dieselbe mit einem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, erhitzt bis zum Sieden, setzt 1 Th. gewöhnliche starke Salpetersäure und eine concentrirte Lösung von 5 bis 6 Th. Alaun hinzu. Darauf wird die Lösung im Wasserbade bei einer Temperatur verdunstet, die nicht $+70^0$ übersteigen darf. Während der Verdunstung scheidet

*) K. Vet. Akad. Handl. 1842. p. 5.

sich ein dunkelbraunes Krystallpulver ab, welches, nachdem die Mutterlauge davon wohl abgetropft ist, in gelinder Wärme in einem Wasser aufgelöst wird, welches mit Schwefelsäure stark sauer gemacht worden ist. Die Lösung wird dann langsam abgedunstet, wobei theils auf dem Boden und theils an der Oberfläche schwarze Krystalle gebildet werden, welche zu einer Kruste zusammenwachsen und von Zeit zu Zeit zu Boden sinken. Die Krystalle gehören dem regulären System an und bilden eine Combination des Octaëders und Hexaeders. Das Salz wird dann durch Waschen mit sehr starkem Alkohol von Wasser befreit und rasch getrocknet. Es besitzt eigentlich eine dunkelgrüne Farbe, die sich aber der schwarzen nähert. Die Krystallflächen haben fast Diamantglanz. In trockner Luft, z. B. in einer trocknen verschlossenen Flasche kann es aufbewahrt werden. Aber in gewöhnlicher Luft zieht es Feuchtigkeit an, wodurch es ein mattes Ansehen bekommt, bewirkt durch kleine Krystalle von $\ddot{\overline{\mathrm{F}}}\mathrm{e}\ddot{\mathrm{S}}$, welche seine Oberfläche bedecken. Es besteht aus $3\dot{\overline{\mathrm{F}}}\ddot{\mathrm{S}} + 2\ddot{\overline{\mathrm{F}}}\mathrm{e}\ddot{\mathrm{S}}^{3}$, und die Krystalle enthalten 2 Atome Salz verbunden mit 9 Atomen Wasser, welches dann 15,94 Proc. beträgt. Der Versuch gab 14,16 Proc., und da 1 Proc. Wasser als von der in den Krystallen eingeschlossenen Mutterlauge herrührend angesehen werden kann, so enthält 1 Atom Salz 4 Atome Wasser. Abich bemerkt, dass dieses Salz nicht erhalten werden kann, wenn nicht ein kleiner Theil Eisenoxyd durch Thonerde vertreten wird, nach seiner Analyse 2,2 Proc. Thonerde gegen 17,65 Proc. Eisenoxyd. Daher wird der Alaun zugesetzt. Wird die Lösung des

Salzes in saurem Wasser gar zu schnell verdunstet, so wird dadurch die Bildung dieser Krystalle verhindert, und das Salz scheidet sich in glänzenden, Schuppen ab, die einen geringeren Wassergehalt haben. Dies kann vermieden werden, wenn man bei der Wiederauflösung des gefällten Salzes in saurem Wasser $\frac{1}{16}$ vom Gewicht des angewandten Eisenvitriols krystallisirten schwefelsauren Kupferoxyds zusetzt, von dem jedoch nachher nichts in die Krystalle eingeht.

Wackenroder*) hat gezeigt, dass verschiedene Pflanzensäuren und deren Salze, z.B. Oxalsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Schleimsäure, Chinasäure, die Gerbsäuren und Huminsäuren, sowohl frei als auch insbesondere mit Alkali verbunden, Eisenoxydsalze und Eisenchlorid reduciren zu einem Salz von Oxyd und Oxydul, theils mit theils ohne Beihülfe von Wärme.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Kali. Eisenalaun.

Heintz**) hat Versuche über den Eisenalaun angestellt. Er bereitet ihn auf folgende Weise: 6 Theile krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul und 2 Th. Salpeter werden in Pulverform sehr genau gemengt, mit $2\frac{1}{2}$ Th. concentrirter Schwefelsäure übergossen und gelinde erhitzt, bis jede Spur von entwickelter salpetriger Säure verschwunden ist, worauf man die Masse in ihrer 3 bis 4fachen Gewichtsmenge Wasser von $+70^0$ bis 80^0 oder auch selbst darüber auflöst, die Lösung filtrirt und zum Krystallisiren hinstellt bei einer Temperatur, welche allmälig auf 0^0 sinkt, wobei das Salz in grossen Octaëdern anschiesst,

*) Archiv der Pharm. XXVIII, 194.

**) Poggend. Ann. LV, 333.

die noch grösser erhalten werden können, wenn man die Mutterlauge davon abgiesst. Diese Krystalle haben eine blass violette Farbe. Heintz vermuthet, dass das Salz, welches ich beschrieben habe, ein wenig Thonerde enthalten hätte, wodurch die Farbe verschwinde, oder auch, dass in seinem Salz eine Spur von Eisensäure enthalten sei, die dasselbe gefärbt hätte. Es ist klar, dass die Färbung des Salzes von der Bereitung abhängt, da auch das schwefelsaure Eisenoxyd-Ammoniumoxyd farblos und violett anschiesst.

Dieses violette Salz zeigt sich etwas verschieden von dem gewöhnlichen. Es wird schon durch die Wärme der Hand braun und feucht, und es scheint sich durch die Wärme allmählig zu verwandeln in 1 Atom von dem basischen Salz, welches aus $2\dot{K}\dddot{S} + \ddot{\overline{Fe}}\dddot{S}^2$ besteht, in 1 Atom $\ddot{\overline{Fe}}\dddot{S}^5$ und in 1 Atom Schwefelsäure, mit welcher Veränderung sein Verhalten zwischen $+ 80^0$ und $+ 100^0$ wohl übereinzustimmen scheint, weil in dieser Temperatur ein wenig Schwefelsäure davon abdunstet. Durch Wiederauflösung in Wasser wird nur ein kleiner Theil von dem octaëdrischen Salz wiedergebildet. Verdunstet man eine Lösung von diesem Salz, welches viel freie Schwefelsäure enthält, im Wasserbade, so scheidet sich bei einer gewissen Concentration ein weisses Pulver daraus ab, ganz so wie dies mit dem Alaun der Fall ist, und dasselbe enthält nur 3 Atome Wasser. Wird das saure Liquidum weiter verdunstet, so erhält man ein Salzpulver, welches mit der Säure durchtränkt ist. Wird diese abgeschieden, so hat man ein Salz welches nur 1 Atom Wasser enthält.

Dasselbe Salz ist Gegenstand einer Untersuchung von Anthon *) gewesen. Derselbe vermischte 7,8 Th. Eisenoxyd sehr genau mit 14,7 Th. concentrirter Schwefelsäure, vereinigte sie durch gelinde Erwärmung, setzte 8,72 Th. schwefelsaures Kali hinzu, und erhielt nach dessen Auflösung und nach der Verdunstung nicht allein den gewöhnlichen Eisenalaun in farblosen Octaëdern, sondern auch ein braunes, schwer lösliches Salz, welches nach seiner Berechnung eine sonderbare Zusammensetzung hatte; aber die Zahlen der Analyse stimmen vollkommen mit der Formel für das gewöhnliche $2\dot{K}\ddot{S} + \ddot{Fe}\ddot{S}^2 + 6\dot{H}$ überein.

Uransalze.

Die Salze des Urans sind bei den durch Peligot's Entdeckung veranlassten Untersuchungen mehrerer Chemiker über dieses Metall ebenfalls Gegenstand von genauen Versuchen gewesen. Peligot, Ebelmen, Rammelsberg, v. Wertheim und Delffs **) haben ihre Erfahrungen darüber mitgetheilt.

Der Umstand, dass das Uranoxyd mit Säuren vorzugsweise ein lösliches basisches Salz gibt, welches mit den neutralen Salzen anderer Basen Doppelsalze bildet, schien Peligot so anomal, dass er, wie schon im vorhergehenden Jahresberichte angeführt wurde, für das Oxyd ein Radical annahm, welches aus 2 Atomen Oxydul zusammengesetzt sei, aber welches dann nicht Oxydul sein sollte, sondern ein Körper in einer ganz eignen Modification, in welcher der Sauerstoff seine

*) Buchn. Rep. z. R. XXVI, 361.

**) Poggend. Ann. LV, 229. Die übrigen Abhandlungen sind beim Art. Uran citirt worden.

elektrochemische Natur verloren habe, und dieselbe Rolle spielen solle, wie Stickstoff oder Wasserstoff in einem anderen zusammengesetzten Radical. Diese unchemische Ansicht zeugt mehr für eine Neigung, sich mit erdichteten Erklärungen zu helfen, wo scheinbare Schwierigkeiten entgegentreten, als für das Bestreben, sie zu erforschen. Hier ist inzwischen die Schwierigkeit nicht gross. Wer Kenntniss von der Zusammensetzung der Doppelsalze genommen hat, weiss sehr wohl, dass es welche gibt, worin sich beide Basen nicht auf demselben Sättigungsgrade mit der Säure befinden, und dass ein neutrales Salz von einer stärkeren Basis sich nicht so selten mit einem basischen Salz von einer schwächeren Basis zu einem Doppelsalz vereinigt. Ein Ueberblick auf die Verbindungen, die das Mineralreich darbietet, weist zahlreiche Beispiele davon nach. Inzwischen scheint auch Ebelmen, dessen analytische Versuche eine noch grössere Zuverlässigkeit haben, Peligot's sonderbare Meinung angenommen zu haben, die ich im Uebrigen in der folgenden Darstellung der Salze ganz bei Seite setze.

Ich habe schon, theils im vorigen Jahresberichte, S. 113, und theils in diesem, S. 135, die Erfahrungen angeführt, welche man über das Chlorür und Subchlorür vom Uran gemacht hat, und verweise hier darauf.

Salze von Uranoxydul.

Schwefelsaures Uranoxydul wird nach Peligot erhalten, wenn man eine concentrirte Auflösung von dem Chlorür mit Schwefelsäure vermischt, wodurch die Flüssigkeit erstarrt. Dunstet man dann die Salzsäure und das Wasser weg, so wird die Masse gallertartig, ehe sie eintrocknet. In

Wasser aufgelöst und verdunstet gibt sie grüne prismatische Krystalle. Peligot hat es in derselben unlöslichen Modification erhalten, wie ich (Jahresb. 1843, S. 119); er hält es für ein basisches Salz, aber er hat es nicht analysirt. Man erhält es auch, wenn das prismatische Salz mit einer hinreichenden Menge Wassers behandelt wird.

Das neutrale Salz besteht nach Peligot's Analyse aus $\dot{U}\dddot{S} + 4\dot{H}$. Ebelmen bereitet das Salz auf die Weise, dass er das grüne Oxyd, $\dot{U}\dddot{\overline{U}}$, in einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure auflöst, die Lösung mit ein wenig alkoholhaltigem Wasser verdünnt, verschliesst und dem Sonnenlichte aussetzt. Das Oxydulsalz schiesst dann allmälig auf der Innenseite des Glases an in Folge der reducirenden Einwirkung des Sonnenlichts, bei welcher sich Aldehyd in der Flüssigkeit bildet. Dieses Salz wird bei der Wiederauflösung in Wasser zersetzt, neutrales Salz und freie Säure lösen sich in der Flüssigkeit auf, und ein graugrünes basisches Salz wird abgeschieden.

Ebelmen fand das so krystallisirte neutrale Salz zusammengesetzt aus $\dot{U}\dddot{S} + 2\dot{H}$, welches Wasser 14,34 Proc. ausmacht.

Bei der Vergleichung der Analysen von beiden zeigt sich, dass Peligot 29,7 und Ebelmen als Mittelzahl von 4 Versuchen 31,85 Schwefelsäure erhalten hat. Nach 4 Atomen Wasser würde das Salz nur 27,94 Proc. Schwefelsäure enthalten.

Rammelsberg bereitete das Salz auf dieselbe Weise wie Peligot. Die Krystalle waren achtseitige Prismen, gebildet aus einem rhombischen

Prisma von 118°38', dessen Seitenkanten abgestumpft sind, gewöhnlich mit grösseren Flächen an den stumpfen Kanten. Die Zuspitzung mit den Flächen eines sehr stumpfen Rhombenoctaëders, deren scharfe Endkanten einen Winkel von 167°14' *) bilden. Es ist unveränderlich in der Luft, wird aber, wie die vorhergehenden bemerkt haben, beim Auflösen in Wasser zersetzt, wenn nicht ein wenig Schwefelsäure zugesetzt wird. Concentrirte Schwefelsäure fällt es aus seiner Auflösung krystallinisch. Es verliert sein Wasser beim Erhitzen, aber es behält bei + 200° noch 1 Atom davon auf 2 Atome Salz. Rammelsberg's Analyse des krystallisirten Salzes stimmt ganz mit Peligot's Formel überein; er fand darin 27,2 bis 28,6 Schwefelsäure und 4 Atome Krystallwasser = 25½ Proc. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass bei der Bereitung, welche Ebelmen anwandte, und bei welcher viel überschüssige Schwefelsäure in der Flüssigkeit enthalten ist, ein Salz anschiesst, welches nur halb so viel Krystallwasser enthält, wie wenn es während der Verdunstung einer weniger sauren Lösung anschiesst.

Basisches schwefelsaures Uranoxydul.

Die Neigung dieses Salzes, durch Wasser in freie Säure und in ein basisches Salz zersetzt zu werden, ungeachtet die stärkste der bekannten Säuren darin enthalten ist, ist ein weniger gewöhnliches Verhalten, und weist bei beiden Oxydationsgraden des Urans wenig Neigung aus, neutrale Salze zu bilden.

---

*) Eine von dieser abweichende Form findet sich weiter unten nach De la Provostaye angegeben.

Rammelsberg bereitete das basische Salz durch Zersetzung des neutralen mit Wasser. Es ist ein blassgrüner, in Säuren löslicher Niederschlag. Es kann auch erhalten werden, wenn man in der sauren Auflösung des neutralen Salzes die freie Säure mit Ammoniak sättigt, ohne den ganzen Uranoxydulgehalt auszufällen. Es besteht nach seiner Analyse aus $\dot{U}^2\dddot{S} + 3\dot{H}$.

Ebelmen bereitete das Salz auf die Weise, dass er das neutrale krystallisirte Salz in schwachem Spiritus auflöste und die Lösung dem Sonnenlichte aussetzte. Er fand es zusammengesetzt aus $\dot{U}^2\dddot{S} + 2\dot{H}$. Es wurde durch viel Wasser zersetzt und beim Kochen damit geschwärzt. Hier hat einer von diesen Chemikern in der Bestimmung der Quantität des Uranoxyduls einen Fehler begangen, denn den Gehalt an Schwefelsäure haben beide fast gleich gross gefunden.

	R.	E.	At.	Ber.	$\dot{U}$ = 842,875.
Uranoxydul	68,47	71,53	2	71,53	
Schwefelsäure	19,99	19,12	1	19,17	
Wasser . .	11,54	9,35	2	9,30	

Oxalsaures Uranoxydul.

Oxalsaures Uranoxydul fällt aus der Lösung des Chlorürs nieder, wenn man Oxalsäure in dieselbe eintropft. Es ist ein grünlich weisses Pulver, welches sowohl in kaltem als auch in siedendem Wasser löslich ist. Es besteht aus $\dot{U}\bar{C} + 3\dot{H}$. Der Wassergehalt beträgt 20,3 Proc.

Oxydsalze. Chlorid.

Peligot leitete trocknes Chlorgas über rothglühendes Uranoxydul. Sie vereinigten sich zu einem wenig flüchtigen, gelben, krystallinischen Körper, dessen Gas eine orangegelbe Farbe hatte. Die Verbindung zerfliesst an der Luft und besteht nach seiner Analyse aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Uranoxydul .	79,0	6	79,2
Chlor . . .	20,6	6	20,8,

$= \bar{U}Cl^3 + 2\ddot{\bar{U}}$; sie ist also, wenn das Uranoxyd als eine Säure betrachtet werden kann, ein Uranacichlorid, analog denen, welche wir bereits von Wolfram und Molybdän kennen.

Da sich das Chlorid nicht aus Chlorür bildet, wenn man es in Chlorgas sublimirt, so scheint es nur in niedriger Temperatur isolirt existiren zu können, in welchem Fall das Verhalten des Chlorürs zu trocknem Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur, mit oder ohne Einfluss des Sonnenlichts, wohl untersucht zu werden verdiente.

Peligot hat das Doppelsalz analysirt, welches das Acichlorid mit Chlorkalium gibt. Die Formel dafür ist $KCl + \dot{U}^2Cl + 2\dot{H}$. Die rationelle Formel ist $= 3\dot{K}Cl + (\bar{U}Cl^5 + 2\ddot{\bar{U}}) + 6\dot{H}$, oder dieselbe Formel, welche sich aus meiner Analyse desselben Salzes herleitet. In starker Glühhitze verwandelt es sich in geschmolzenes Chlorkalium, gemengt mit krystallisirtem Oxydul.

Nach einer ähnlichen Formel wurde auch das Ammoniumoxyd-Doppelsalz zusammengesetzt gefunden. Dasselbe schiesst aus einer syrupdicken Lösung in Rhomboëdern an.

Urancyanid.

Das *Urancyanid* löst sich nach Versuchen von Fresenius *) unter Beihülfe von Wärme in einem Ueberschuss von Cyankalium mit gelber Farbe auf, und in dieser Lösung bewirken Säuren keinen Niederschlag.

Schwefelsaures Uranoxyd.

Schwefelsaures Uranoxyd schiesst nach Ebel-

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 135.

men mit der Zeit aus einer syrupdicken Lösung an. Die Krystalle fangen in der Luft an zu verwittern, aber sie verlieren erst bei + 300° ihren ganzen Wassergehalt. Bei + 22° lösen 100 Theile Wasser 215 Th. krystallisirtes Salz auf und in der Siedhitze 350 Th. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Uranoxyd .	66,74	2	66,59
Schwefelsäure	18,60	2	18,69
Wasser . .	14,66	7	14,66,

$= 2\ddot{U}\dddot{S} + 7\dot{H}$. Ist das Salz in der Wärme seines Krystallwassers oder eines Theils von demselben beraubt worden, so nimmt es, wenn man es in der Luft liegen lässt, $\frac{6}{7}$ davon wieder auf und verwandelt sich dadurch in $\ddot{U}\dddot{S} + 3\dot{H}$. Dies ist derselbe Wassergehalt, der durch Verwitterung in der Luft entsteht. Setzt man es einer Temperatur von + 100° aus, so lange es noch an Gewicht verliert, so bleibt $\ddot{U}\dddot{S} + \dot{H}$ zurück, und erst über + 150° fängt es an, einen Theil von diesem Wasser zu verlieren.

Ebelmen hat auch das Doppelsalz davon mit schwefelsaurem Kali untersucht; dasselbe schoss in gelben, an der Luft unveränderlichen Krystallkrusten an. 100 Theile Wasser von + 22° lösen 11 Th. davon auf bei + 100° bis 196 Th. Bei + 120° verliert es alles Krystallwasser. Ebelmen fand es zusammen gesetzt aus $\dot{K}\dddot{S} + \ddot{U}\dddot{S} + 2\dot{H}$. Er fügt hinzu, dass ich drei verschiedene Salze dieser Art analysirt habe, von denen keins mit dem seinigen übereinstimme. Ich habe jedoch

nicht mehr als 2 analysirt, von denen das eine *) ganz dieselbe Formel gibt, welche aus seiner Analyse folgt. Ich betrachte diese Analyse als einen Beweis für die Richtigkeit des Atomgewichts, welches Ebelmen bestimmt hat, weil ich zu der Zeit, wo die Analyse gemacht und nach der damals für richtig gehaltenen Zahl berechnet wurde, annehmen musste, dass das analysirte Salz einen Ueberschuss an Schwefelsäure enthalten habe.

Arfvedson **) analysirte ein von ihm bereitetes Salz, welches in wasserfreier Form der Formel $2\dot{K}\dddot{S} + 3\ddot{\bar{U}}\dddot{S}$ so nahe kam, dass es wohl für einen Beweis angenommen werden kann, dass ein solches Salz existirt. Das andere Salz, welches ich analysirt habe, war dann offenbar ein Gemenge von beiden.

Schwefelsaures Oxydoxydul.

Ebelmen analysirte ferner die Verbindung, welche aus dem Oxyd-Oxydul mit Schwefelsäure erhalten wird, wenn man die Lösung in Schwefelsäure abraucht, bis alle Säure entfernt worden ist. Sie ist eine nicht krystallinische, in Wasser mit grüner Farbe lösliche Masse, zusammengesetzt aus 20 Schwefelsäure und 72 grünem Oxyd, entsprechend der Formel $2\dot{U}\dddot{S} + \ddot{\bar{U}}^2\dddot{S}$.

Salpetersaures Uranoxyd.

Das salpetersaure Salz besteht nach Peligot's Analyse aus $\ddot{\bar{U}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 6\dot{\bar{H}}$, welches letztere 21,4 Proc. ausmacht. Ebelmen's Analyse stimmt damit überein. Ebelmen hat vergebens gesucht, Doppelsalze davon hervorzubringen.

---

*) K. Vet. Akad. Handl. 1823. p. 159.

**) Das. 1822. p. 419.

Doppelsalze mit kohlensaurem Uranoxyd.

Ebelmen fällte salpetersaures Uranoxyd mit kohlensaurem Kali, löste den Niederschlag, welcher uransaures Kali ist, in Kalibicarbonat auf, und verdunstete in gelinder Wärme, wobei sich eine schön gelbe Krystallkruste absetzte. Bei + 15° lösen 100 Theile Wasser 7,4 Th. Salz. In warmem Wasser ist es löslicher. Durch starke Verdünnung erleidet es eine partielle Zersetzung. Kaustisches Kali fällt uransaures Kali daraus, in welches sich das trockne Salz über + 300° verwandelt. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser und besteht aus $2\dot{K}\ddot{C} + \dddot{\bar{U}}\ddot{C}$.

Wendet man anstatt des kohlensauren Kali's kohlensaures Ammoniumoxyd zu diesem Versuche an, und lässt man eine starke Lösung von diesem Salz sich mit dem gefällten Oxyd zwischen + 60 und + 80° sättigen, filtrirt die Lösung und lässt sie erkalten, so schiesst daraus das Doppelsalz an der Innenseite des Glases in gelben Krystallkörnern an. In einem verschlossenen Gefäss kann es aufbewahrt werden, aber in der Luft und in der Wärme wird es zersetzt. Erhält man es in einer Temperatur von + 300° so lange, bis es nicht mehr an Gewicht verliert, so bleibt wasserfreies, ziegelrothes Uranoxyd zurück. Durch rasch und stark vermehrte Temperatur wird es zu Oxydul reducirt. Es besteht aus $2\dot{N}H^4\ddot{C} + \dddot{\bar{U}}\ddot{C}$, ohne Wasser.

Dieses Salz ist auch Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung von **Delffs** gewesen. Das Resultat seiner Analyse weicht etwas von dem von **Ebelmen** ab, jedoch nur um so wenig, dass man wohl einsieht, dass beide einerlei Ver-

über + 100° sein Krystallwasser. Es besteht aus $3\dot{K}\ddot{C} + 2\ddot{U}\ddot{C} + 10\dot{H}$.

Doppelsalz mit oxalsaurem Ammoniumoxyd.

Peligot hat das Doppelsalz mit oxalsaurem Ammoniumoxyd analysirt, erhalten durch Sättigung des letzteren Salzes mit oxalsaurem Uranoxyd in der Wärme und durch Krystallisirung, bei der es in gelben Prismen anschoss. Es besteht aus $\dot{N}H^4\ddot{C} + \ddot{U}\ddot{C} + 3\dot{H}$.

Essigsaures Uranoxyd.

Peligot hat ferner essigsaures Uranoxyd analysirt und aus $\ddot{U}\bar{A} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden.

Doppelsalze desselben.

v. Wertheim hat gefunden, dass essigsaures Uranoxyd mit einem grossen Theil der Basen Doppelsalze bildet, welche er auf die Weise bereitet, dass salpetersaures Uranoxyd vorsichtig erhitzt wird, bis die Salpetersäure darin zerstört ist und das Oxyd anfängt in Oxyd-Oxydul verwandelt zu werden. Dann wird es in einem Ueberschuss von Essigsäure aufgelöst, welcher nachher mit der anderen Base gesättigt wird, und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. — Er gibt an, dass in allen diesen von ihm analysirten Doppelsalzen 1 Atom von dem Salz der stärkeren Basis mit 2 Atomen essigsauren Uranoxyds verbunden ist, nach der Formel $\dot{R}\bar{A} + 2\ddot{U}\bar{A}$. Das Doppelsalz von *Kali* enthält 2 Atome Wasser, das von *Natron* ist wasserfrei, das von *Ammoniumoxyd* enthält 6, von *Baryterde* 2, von *Talkerde* 8, von *Zinkoxyd* 3 und von *Silberoxyd* 2 Atome Wasser. Die Doppelsalze von Kali und Silberoxyd scheinen isomorph zu sein und ein Quadratoctaëder mit quadratischen Prismen zu bilden. Die Salze von Kali und Natron lassen

beim Verbrennen uransaures Alkali $= \dot{R}\ddot{U}^2$ zurück, von dem siedendes Wasser keine Spur auflöst.

Endlich so hat de la Provostaye*) die Krystalle einiger Uransalze gemessen, beschrieben und abgebildet. *Schwefelsaures Uranoxydul* ist ein gerades, rechtwinkliges, mit einer sehr stumpfen Pyramide sich endigendes Prisma. Die Krystalle gehören zu dem rhombischen System, zu welchem auch die Krystalle von *salpetersaurem Uranoxyd* gehören. Das *Doppelsalz* mit *oxalsaurem Ammoniumoxyd* bildet gerade rectanguläre Prismen. *Kohlensaures Uranoxyd-Ammoniumoxyd* bildet ein schiefes rectanguläres Prisma, welches dem monoklinoëdrischen System angehört. *Schwefelsaures Uranoxyd-Ammoniumoxyd* ebenfalls. Das Doppelsalz von *Chlorkalium mit Uranchlorid* gehört zu dem triklinoëdrischen System, und bildet ein schiefes Prisma, dessen Base ein schiefwinkliges Parallelogramm ist. Gewöhnlich bildet es dicke, sechsseitige Tafeln, deren Kanten abgestumpft sind, so dass sich die Abstumpfungsflächen in der Mitte auf jeder der sechs Seiten begegnen.

Basisches Jodzink.

Müller**) hat gezeigt, dass Jodzink, gleichwie Chlorzink, ein basisches Salz bildet. Es wird erhalten, wenn man Jodzink mit so viel kaustischem Kali vermischt, dass dieses nicht hinreicht, Zinkoxyd auszufällen. Dasselbe besteht aller Wahrscheinlichkeit nach aus $ZnI + 3\dot{Zn} + 2\dot{H}$. Es ist wenig löslich in siedendem Wasser und fällt daraus beim Erkalten wieder nieder. Wird

*) Ann. de Ch. et de Phys. V, 47. VI. 165.

**) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 441.

Schwefelsaures Bleioxyd-Ammoniumoxyd.

Wöhler[*]) hat ein Doppelsalz von schwefelsaurem Ammoniumoxyd mit schwefels. Bleioxyd entdeckt. Es wird am besten erhalten, wenn man eine mässig concentrirte Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit Schwefelsäure niederschlägt und mehr Schwefelsäure zusetzt, als hierzu erforderlich ist, worauf man die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und nahe bis zum Sieden erhitzt, wodurch sich der Niederschlag auflöst. Bleibt etwas dabei ungelöst, so fehlt es noch an hinreichendem schwefelsauren Ammoniumoxyd. Beim Erkalten schiesst das Doppelsalz daraus in feinen, durchsichtigen, glänzenden, wasserfreien Krystallen an. Sollten sich keine Krystalle ausscheiden, so lassen sie sich hervorrufen, wenn man die Flüssigkeit wieder erhitzt und mehr Schwefelsäure zusetzt, bis der Niederschlag anfängt sich zu zeigen. Beim Erkalten krystallisirt dann das Doppelsalz aus. Es besteht aus $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{H}^4\dddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}\dddot{\mathrm{S}}$. Wasser zieht daraus 39,4 Proc. schwefelsaures Ammoniumoxyd aus, und lässt 60,6 Proc. schwefelsaures Bleioxyd zurück.

Quecksilbersalze.

Mialhé[**]) hat eine ausführliche und verdienstvolle Arbeit über das Verhalten des Quecksilbers und dessen Verbindungen zu alkalischen Chlorüren ausgeführt, woraus folgt, dass nicht allein Quecksilberchlorür, sondern auch das Metall selbst und alle seine Verbindungen eine grosse Neigung haben, mit diesen Chlorüren die Bildung von Doppelsalzen des Quecksilberchlorids mit dem alkalischen Chlorür zu veranlassen, deren Quantität nach ungleichen Nebenumständen und nach der

---

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLIII. 126.

**) Ann. de Ch. et de Phys. V, 169.

ungleichen Zusammensetzung der Quecksilber-Verbindungen variirt. Diese Abhandlung verdient die ganze Aufmerksamkeit der Pharmacologen.

Quecksilberchlorür.

Bekanntlich werden die medicinischen Wirkungen des Calomels im hohen Grade durch die Feinheit seines Pulvers bedingt. Soubeiran*) bewirkt eine solche Pulverisirung dadurch, dass er mit einem Gebläse einen Strom von Luft durch ein weites Rohr von Steingut treibt, welches den Calomel enthält und zur Verflüchtigung desselben erhitzt wird. Dadurch werden die Dämpfe condensirt und in Gestalt des feinsten Staubes in ein vorgelegtes Gefäss geführt, aus dem die Luft durch ein Rohr in Wasser geleitet wird, worin der noch nicht abgesetzte Staub aufgeschlämmt wird. Righini**) hat gezeigt, dass wenn man anstatt der Luft, Wasserdämpfe dazu anwendet, Quecksilberchlorid in dem condensirten Wasser aufgelöst erhalten wird.

Quecksilbercyanid.

De la Provostaye***) hat die Krystallformen des Quecksilbercyanids gemessen, beschrieben und gezeichnet. Sie gehören dem tetragonalen System (S. prismatique carré) an. In Betreff der Einzelheiten muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Wolframsaures Quecksilberoxyd.

Anthon†) hat angegeben, dass wenn man eine siedende Lösung von Quecksilberchlorid mit einer geringeren Quantität wolframsauren Natrons vermischt, als zur Ausfällung des Ganzen erforderlich ist, ein weisser Niederschlag gebildet wird

*) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 414.

**) Das. XXVI, 416.

***) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 159.

†) Buchn. Repert. Z. R. XXVI, 349.

von einem schweren Pulver, welches metallisch schmeckt und welches beim Erhitzen mit einer Lösung von kaustischem Natron Quecksilberoxyd zurücklässt. Es besteht aus $2\dot{H}g\dddot{W} + \dot{H}g$ und ist also ein basisches Salz. Wird das wolframsaure Natron im Ueberschuss zugesetzt, so erhält man zuerst einen gelben, dann einen rothen und zuletzt einen schwarzen Niederschlag, welche in Folge ihrer ungleichen Schwere durch Schlämmen geschieden werden können, die aber nicht analysirt worden sind.

Aus neutralem salpetersauren Quecksilberoxyd fällt wolframsaures Natron ein weisses Pulver, welches $\dot{H}g^2\dddot{W}^5$ ist. Geschieht die Fällung mit zweifach wolframsaurem Ammoniak, so erhält man einen weissen, specifisch schweren Niederschlag, welcher $\dot{N}H^4\dddot{W} + \dot{H}g\dddot{W} + 2\dot{H}$ ist. Erhitzt man ihn so, dass das Wasser daraus weggeht, so geht auch Ammoniak daraus weg und der Rückstand besteht dann aus $\dot{H}g\dddot{W}$, von dem die Wolframsäure mit Wasser weggeschlämmt werden kann.

Wolframsaures Quecksilberoxydul.

Fällt man salpetersaures Quecksilberoxydul mit neutralem wolframsauren Natron, so fällt wolframsaures Quecksilberoxydul, $\dot{H}g\dddot{W}$, mit gelber Farbe nieder, die tiefer gelb wird, wenn man es scharf austrocknet.

Silbersalze. Paracyansilber.

Ich habe schon S. 81 angeführt, dass Harald Thaulow *) dargelegt hat, dass sich Cyansilber beim Erhitzen in einem Destillationsgefässe unter Hervorbrechung einer Feuererscheinung in Paracyansilber verwandelt. Dieses ist ein asch-

*) Ugeskreft for Medicin og Pharmacie, 1842. Nr. 33. p. 267.

grauer, poröser Körper, der beim Reiben mit einem Polirstahle Metallglanz annimmt, ohngefähr wie Wismuth. Es lässt sich zum feinsten Pulver reiben, welches eine fast schwarze Farbe hat. In einem Kohlentiegel der Temperatur einer Eisenprobe ausgesetzt verändert es sich nicht. In offener Luft wird es durch die Hitze nur an der Oberfläche zersetzt, so dass diese in Folge von freiem Silber silberfarben wird, aber im Innern bleibt es unverändert. Mit Talkerde umgeben und in der erwähnten hohen Temperatur geglüht, verwandelt es sich in metallische Körner, die kein Paracyansilber mehr enthalten, sondern eine metallische Legierung von Silber mit Magnesium sind. Das Paracyansilber lässt sich mit Quecksilber zusammenschmelzen zu einem grauen krystallinischen Amalgam von besonderer Härte. Das auf die angeführte Weise erhaltene Paracyansilber besteht aus 2Ag + pCy.

Schwefelsaures Silberoxyd.

Pirwitz *) hat bemerkt, dass wenn man Silber in concentrirter Schwefelsäure in der Wärme auflöst, das Salz in seiner gewöhnlichen Form von Nadeln anschiesst; wird aber die Masse an einen dunklen Ort und leicht bedeckt gestellt, so dass die Schwefelsäure allmählig Feuchtigkeit anzieht, so verändert sich die Form der Krystalle, und diese werde nun reguläre Octaeder.

Platinsalze. Cyandoppelsalze.

Knop **) hat folgende Bereitung des Kaliumplatincyanürs angegeben: Man löst auf gewöhnliche Weise dargestelltes Platinchlorür in reinem und frisch aufgelösten Cyankalium auf, wobei das

*) Brandes's Archiv d. Pharm. Z. R. XXVIII, 194.

**) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 111.

Chlorür in Ueberschuss angewendet wird, so dass kein Theil vom Cyankalium frei bleibt, filtrirt und verdunstet zur Krystallisation.

Sättigt man Wasser von höherer Temperatur mit diesem Salz und leitet Chlorgas in die warme Lösung, so fängt sie bald darauf an, feine kupferrothe Krystallnadeln abzusetzen, und zuletzt erstarrt die ganze Masse zu einem Magma von denselben. Man hört dann mit dem Einleiten des Chlorgases auf, weil ein Ueberschuss davon wieder zerstörend wirkt. Man lässt die Masse abtropfen und presst sie zwischen Löschpapier stark aus. Dann löst man sie in der möglichst kleinsten Quantität heissen Wassers auf, dem man einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hat, um anhängendes cyansaures und kohlensaures Kali zu zerstören, und lässt das Salz krystallisiren, was zur vollkommneren Reinheit ein Paar Mal wiederholt werden muss. Dieses neue Salz ist nach einer unter Wöhler's Leitung von Knop ausgeführten Analyse zusammengesetzt aus 2 Atomen Cyankalium, 1 Atom Platinsesquicyanür und 5 Atomen Wasser $= 2K\bar{C}y + Pt^2\bar{C}y^3 + 5\dot{H}$.

Es bildet feine, kupferrothe, metallglänzende, vierseitige, mikroscopische Prismen, und sieht in Masse aus, wie ein aus Kupfernadeln gewebter Filz. Im Sonnenschein ist es durchsichtig mit der complementaren grünen Farbe. Das Salz löst sich leicht in Wasser, aber die Lösung ist farblos. In Alkohol ist es unlöslich. Seine Lösung gibt mit Kupferoxydsalzen einen grünweissen Niederschlag, mit den Salzen von Silberoxyd und Quecksilberoxyd einen weissen, und mit Quecksilberoxydulsalzen einen dunkelblauen. Kohlen-

saures Alkali verwandelt es in das Cyanürdoppelsalz. Schwefelsäure verwandelt es in einen gelben Körper, welcher Platin, Kalium und Cyan enthält. Durch Salzsäure wird es anfangs gelb, darauf weiss, aber in der Wärme wieder roth. In der Wärme wird es leicht zerstört unter Entwickelung von Cyan, es wird gelbweiss und zuletzt schmilzt es zu einer braunen Masse. Es verträgt, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, nicht, dass man es lange im luftleeren Raume über Schwefelsäure liegen lässt.

Doppelsalze von schwefligsaurem Platinoxydul.

Ich erwähnte im Jahresbericht 1839, S. 199, eines von Liebig entdeckten farblosen Platinsalzes, und im Jahresb. 1840. S. 283, wurde auf den Grund einer Entdeckung von Döbereiner angeführt, dass dieses Salz aller Wahrscheinlichkeit nach ein schwefligsaures Platinsalz sei. Dasselbe ist nun in Liebig's Laboratorium von Böckmann analysirt worden, wonach es aus $\dot{N}H^4\ddot{S} + Pt\ddot{S} + \dot{H}$ besteht, so dass es also ein wasserhaltiges Doppelsalz von schwefligsaurem Ammoniumoxyd und schwefligsaurem Platinoxyd ist.

Aehnliche Doppelsalze von schwefligsaurem Platinoxydul mit schwefligsaurem Natron sind unter Wöhlers Leitung von Litton und Schnedermann[**]) hervorgebracht und analysirt worden. Wird eine Lösung von Platinchlorid mit schwefligsaurem Gas gesättigt und dann zur Sättigung der Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron versetzt, so entsteht ein weisser oder ein wenig ins Gelbe sich ziehender Niederschlag, welcher

*) Traité de Chimie organique par Justus Liebig I, 102.
**) Annal. d. Ch. und Pharm. XLII, 316.

ein solches Doppelsalz ist. Im trocknen Zustande ist er ein weisses Pulver, welches, so lange es feucht ist, sich ins Gelbe zieht, und diese Farbe ist um so stärker, je concentrirter die Lösung war, aus der es gefällt wurde. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, die Lösung ist farblos, neutral und lässt das Salz bei der Verdunstung in Gestalt einer weissen Haut zurück. In warmem Wasser löst es sich etwas mehr und die Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten. Gegenwart von Kochsalz, Salmiak, Chlorbarium, oder salpetersaurem Silberoxyd vermindert seine Löslichkeit in Wasser bedeutend, so dass es aus seiner Lösung in Wasser durch sie unverändert ausgefällt werden kann. Mehrere andere Salze fällen es nicht. Dieses Salz zeigt die Sonderbarkeit, dass gewöhnliche Reagentien nicht das Vorhandensein von Platin ausweisen, weder Schwefelwasserstoff noch Ammoniumsulfhydrat fällen seine Lösung, nicht einmal in der Wärme. Setzt man aber eine Säure hinzu, so beginnt allmälig die Abscheidung von Schwefelplatin. (Ich kann hinzufügen, dass ich eine Lösung von dem Ammoniumoxyd-Doppelsalze monatelang über Zink stehen gelassen habe, ohne dass dadurch Platin ausgefällt wurde). Kali und Natron verändern es nicht einmal im Sieden. Schwefelalkalien wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf, aber im Sieden lösen sie es vollkommen auf und darauf wird Schwefelplatin aus der Lösung durch Säuren niedergeschlagen. Dagegen wird es leicht durch Säuren zersetzt, welche sich mit dem Natron und Platinoxydul vereinigen, und schweflige Säure entwickeln. Cyankalium löst es auf und

die Lösung gibt beim Verdunsten Krystalle von Kaliumplatincyanür.

Bei + 180° bis + 200° verliert es sein Krystallwasser, darauf verträgt es + 240° ohne Veränderung, darüber wird es dunkler und fängt an zersetzt zu werden, aber eine vollständige Zersetzung erfolgt erst beim Glühen. Es besteht aus $3\dot{N}a\ddot{S} + \dot{P}t\ddot{S}$, und enthält auf 2 Atome Doppelsalz 3 Atome Krystallwasser.

Platinoxydul löst sich in einem mit schwefliger Säure gesättigten Wasser mit grünlich brauner Farbe auf, und aus dieser Lösung kann dasselbe Salz gefällt werden, wenn man darin den Ueberschuss an $\ddot{S}$ mit kohlensaurem Natron sättigt.

Wird verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure mit gerade so viel von diesem Salz behandelt, wie sie auflösen können, und die Lösung dann in gelinder Wärme verdunstet, so geht schweflige Säure weg und es wird ein gelbliches Pulver abgeschieden, welches aus $\dot{N}a\ddot{S} + \dot{P}t\ddot{S} + \dot{H}$ besteht. Dasselbe ist löslicher in Wasser wie das vorhergehende, die Lösung reagirt schwach sauer und wird nicht durch Kochsalz gefällt, zeigt aber im Uebrigen alle Reactionen des vorhergehenden Salzes.

Cyangold.

Himly *) hat eine sehr schöne Untersuchung über die Verbindungen des Goldes mit Cyan mitgetheilt.

Goldcyanür wird erhalten, wenn man eine Lösung von Kaliumgoldcyanür, dessen Bereitung weiter unten angeführt werden soll, mit einer hinreichenden Menge Salzsäure vermischt und ab-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLII, 157 und 337.

dunstet. Die Lösung, welche klar bleibt und nicht nach Cyanwasserstoffsäure riecht, fängt bei + 56° an, schön gelbe, krystallinische Körner abzusetzen, was während der Verdunstung, die im Wasserbade bis zur Trockne getrieben wird, fortdauert. Dabei ist Cyanwasserstoffsäure weggegangen und der Rückstand ist ein Gemenge von Goldcyanür mit Chlorkalium, welches letztere mit Wasser ausgewaschen wird, unter Abhaltung des directen Sonnenlichts, wodurch die Farbe sonst einen Stich in's Grüne bekommen würde. Das gewaschene und getrocknete Cyanür ist ein schön gelbes krystallinisches Pulver, welches in trockner Form im directen Sonnenlicht unverändert bleibt, aber darin mit Regenbogenfarben spielt, und unter dem Mikroscop sich als kleine sechsseitige Tafeln darstellt. Bei der trocknen Destillation gibt es Cyangas und das Gold bleibt zurück. Es ist geschmacklos, unlöslich in Wasser, unveränderlich in den stärksten Säuren, unlöslich in Alkohol und in Aether. Kaustisches Kali greift es bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft nicht an, aber beim Sieden langsam; es wird Gold reducirt und Kaliumgoldcyanür gebildet. Wasserstoffsulfid wirkt nicht darauf, aber von Ammoniumsulfhydrat wird es allmälig vollkommen zu einer kaum gefärbten Flüssigkeit aufgelöst, aus der Schwefelgold durch Säuren gefällt wird. Es vereinigt sich leicht mit den Cyanüren anderer Metalle zu Doppelcyanüren. Es besteht aus Au Cy, oder in Procenten aus 88,367 Gold und 11,633 Cyan.

Kaliumgoldcyanür wird erhalten, wenn man 7 Theile Gold in Königswasser auflöst und die

Lösung mit Ammoniak fällt. Das Knallgold wird wohl ausgewaschen und in eine heisse Lösung von 6 Th. reinem Cyankalium gelegt, indem man mit einer Sprützflasche die letzten Portionen von Knallgold abspült, oder wenn man lieber will, das Filtrum mit hineinlegt. Das Knallgold löst sich sogleich zu einer farblosen Flüssigkeit auf, wobei sich Ammoniak entwickelt. Wenn die Flüssigkeit nicht zu verdünnt war, so schiesst das Doppelsalz beim Erkalten daraus an, im entgegengesetzten Fall muss sie durch Verdunstung concentrirt werden. Die Mutterlauge, welche nach dem Anschiessen des Salzes übrig bleibt, enthält Chlorkalium und kohlensaures Kali, und liefert keine reine Krystalle mehr. Man scheidet aus ihr auf die oben angeführte Weise das Goldcyanür und löst von diesem 77 Theile mit 23 Theilen Cyankalium zugleich in heissem Wasser auf und lässt die Lösung krystallisiren. Die zuerst erhaltene Krystallisation von beiden Portionen wird in einer gleichen Gewichtsmenge siedenden Wassers aufgelöst und umkrystallisirt.

Das Salz schiesst in der Form des Schwefels (Sγ) in farblosen, an einander gefügten, prismatischen Krystallen an, die schon innerhalb einer Zeit von 10 Minuten zolllang erhalten werden können. Es besitzt einen salzigen, süsslichen, hintennach etwas metallischen Geschmack, ist unveränderlich in der Luft, löst sich in 7 Theilen kalten und in weniger als seiner halben Gewichtsmenge siedenden Wassers. Es ist wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Aus seiner Lösung fällt, besonders in der Wärme, Quecksilberchlorid das Goldcyanür, und die Lösung ent-

hält dann nur Chlorkalium und Quecksilbercyanid. Salpetersaures Silberoxyd fällt ein weisses Doppelcyanür von Gold und Silber, welches sich im Lichte rasch schwärzt. Das Salz besteht aus $K Cy + Au Cy$, ohne Wasser.

Dieses Salz hat in den letzten Zeiten Aufmerksamkeit gewonnen wegen seiner Anwendung zur Vergoldung auf hydroëlektrischem Wege.

Ammoniumgoldcyanür entsteht, wenn man das vorhergehende Salz in concentrirter Lösung mit schwefelsaurem Ammoniak im kleinen Ueberschuss vermischt und die Lösung mit Alkohol fällt, wodurch die schwefelsauren Salze niedergeschlagen werden, während das Doppelsalz aufgelöst bleibt. Bei freiwilliger Verdunstung bleibt es in Gestalt einer Kruste, die aus feinen Krystallnadeln zusammengewebt ist, zurück. Es ist leichtlöslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether. Es wird zwischen $+200^{\circ}$ und $+250^{\circ}$ zersetzt und es enthält kein Wasser. Es ist $NH^4 Cy + Au Cy$.

Goldcyanid ist ein in Wasser lösliches Salz, welches erhalten wird, wenn man frisch gewaschenes und noch feuchtes Silbergoldcyanid, dessen Bereitung unten angegeben werden soll, mit Wasser anrührt und in der Kälte oder in sehr geringer Wärme mit etwas weniger Salzsäure behandelt, als zur Verwandlung des darin enthaltenen Cyansilbers in Chlorsilber erforderlich ist, wobei sich das Goldcyanid in der Flüssigkeit auflöst, die man dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure abdunstet, neben einem Gefässe mit kaustischem Kalk, wenn die Lösung freie Salzsäure enthält. Sie lässt einen ein wenig gelblichen, unregelmässig angeschossenen Rückstand, der in

der möglichst kleinsten Quantität Wassers oder Alkohols aufgelöst wird, indem man abgesetztes Goldcyanür abfiltrirt, und die Flüssigkeit im Exsiccator oder freiwillig abdunstet. Dabei schiesst das Salz in schönen Tafeln oder in Blättern an. Wird die Lösung in der Wärme verdunstet, so erhält man es immer mit Cyanür gemengt.

Es kann auch aus Kaliumgoldcyanid erhalten werden, wenn dessen Lösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt wird, worauf man die Flüssigkeit im Exsiccator verdunstet, den Rückstand in wasserfreiem Alkohol auflöst die Lösung filtrirt und ohne Anwendung von Wärme verdunstet.

Die Krystalle sind farblos, oft grosse Tafeln oder Blätter, die nicht dem regulären Krystallsystem anzugehören scheinen. Sie werden nicht feucht in der Luft, aber leicht von Wasser, wasserfreiem Alkohol und von Aether aufgelöst. Die Krystalle enthalten Wasser, schmelzen bei $+ 50^0$ in ihrem Krystallwasser und geben Blausäure ab, wenn die Temperatur erhöht wird; darauf folgt Cyangas und zuletzt bleibt Kohlenstoffgold (Paracyangold?) zurück, welches beim Brennen in der Luft leicht Gold zurücklässt.

Mit schwefelsaurem Eisenoxyd gibt seine Lösung, besonders nahe bei $+ 100^0$, einen gelben Niederschlag. Durch Quecksilberchlorid entsteht keine Veränderung. Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt damit im Sieden Quecksilbercyanid und Goldcyanür. Eben so verhält sich Quecksilberoxyd.

Es besteht aus $Au\,Cy^3 + 6\dot{H}$. Der Wassergehalt beträgt 16,26 Procent.

Kaliumgoldcyanid wird erhalten, wenn man

36 Theile Gold so genau wie möglich in neutrales Goldchlorid verwandelt, dasselbe in wenig Wasser auflöst und in kleinen Portionen nach einander in eine vorher erhitzte, concentrirte Lösung von 46 Th. Cyankalium tropft. Die gelbe Farbe des Chlorids verschwindet augenblicklich, und beim Erkalten schiesst das Doppelsalz in grossen farblosen, tafelförmigen Krystallen an, die durch Umkrystallisation gereinigt werden. Den Goldgehalt der Mutterlauge gewinnt man am besten wieder, wenn man sie mit Schwefelkalium vermischt und dann durch eine Säure Schwefelgold daraus niederschlägt.

Das Salz verwittert an der Luft und verliert sein Wasser vollständig im luftleeren Raume über Schwefelsäure. Beim gelinden Erhitzen entwickelt sich daraus Cyan, mit Zurücklassung von Kaliumgoldcyanür. Quecksilberchlorid bewirkt in seiner Lösung keine sichtbare Veränderung. Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt in der Wärme einen gelben Niederschlag. Die Krystalle bestehen aus $2(K Cy + Au Cy^3) + 3\dot{H}$.

Ammoniumgoldcyanid. Wird in einer Auflösung von Cyanammonium, die durch Destillation der vermischten Auflösungen von Cyaneisenkalium und Chlorammonium erhalten worden ist, Goldoxydhydrat bis zur völligen Sättigung aufgelöst, so erhält man eine farblose Auflösung, die, filtrirt und verdunstet, sich mit einer rostgelben Haut bedeckt und eine Salzmasse zurücklässt, welche nachher bei freiwilliger Verdunstung in 4 und 6seitigen Tafeln anschiesst. Das Salz ist leicht löslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol, aber unlöslich in Aether. Bei + 100°

verliert es Wasser und wird milchweiss. In stärkerer Hitze wird es zersetzt. Es besteht aus $NH^4Cy + AuCy^3 + 2\dot{H}$.

Der rostgelbe Körper, welcher sich gleichzeitig bildet, verpufft schwach, wenn man ihn erhitzt, und dürfte von der Bildung von Cyansäure auf Kosten des Sauerstoffs von Goldoxyd herrühren.

Silbergoldcyanid wird erhalten, wenn man eine Lösung von Kaliumgoldcyanid mit einer Lösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd fällt. Es ist ein käsiger, gelblicher Niederschlag, der vollkommen unlöslich ist in Wasser, und im Lichte dunkler wird. Er ist unlöslich in Salpetersäure aber löslich in Ammoniak. Er wurde nicht analysirt.

Chromchlorid.

Moberg *) hat verschiedene Verhältnisse des Chromchlorids untersucht, wovon ich hier das hauptsächlichste mittheilen will.

Neutrales Chromchlorid lässt, wenn man es bei $+100^\circ$ in einem Strom von Luft so lange trocknet, bis es nichts mehr an Gewicht verliert, eine grüne Masse zurück, welche aus $CrCl^3 + 9\dot{H}$ besteht.

Bei $+120^\circ$ hat es schon angefangen basisch zu werden, aber es bleibt zerfliesslich und in Wasser löslich. Die Analyse desselben entsprach sehr gut der Formel $\ddot{C}r + 4CrCl^3 + 24\dot{H}$.

Wird die Lösung dieser Verbindung verdunstet und der Rückstand stärker erhitzt, so wird

*) Dissertatio chemica de Chloreto chromico. Auct. A. Moberg. Frenckell, Helsingforss.

die Masse an der Oberfläche roth und auf dem Boden grau. Es löst sich nur langsam in Wasser, aber leichter in der Wärme, mit Zurücklassung eines grünen Rückstandes, welcher nicht $\frac{1}{4}$ Proc. betrug. Die Lösung, welche eine grüne Farbe hatte, enthielt eine Verbindung, die aus $\ddot{Cr} + 2CrCl^3 + 10\dot{H}$ bestand. Wird die Lösung mit kaustischem Ammoniak übersättigt, so ist der Niederschlag blau und die Flüssigkeit im Durchsehen roth.

Ein Theil dieser Lösung wurde unter beständigem Umrühren bei + 150° eingetrocknet, wobei ein rothgraues Pulver zurückblieb. Dasselbe löste sich noch schwieriger in Wasser als vorher, und bestand aus $\ddot{Cr} + 2CrCl^3 + 8\dot{H}$. Es hatte also nur 2 Atome Wasser verloren.

Neutrales Chromchlorid, wenn man es in einem Destillationsgefässe über +170° erhitzt, fängt an sich aufzublähen und Wasser und Salzsäure zu verlieren, und wenn dann das Aufblähen aufgehört hat, so beginnt es wieder bei + 200°. Was zuletzt in dieser Temperatur übrig bleibt, ist aschgrau. Es gab eine dunkelgrüne Lösung, in der ein leichtes blaues Pulver aufgeschlämmt war, und ein schweres rothes Pulver sich zu Boden setzte. Die grüne Lösung und das leichte blaue Pulver, welches sich auch in Wasser löste, hatten einerlei Zusammensetzung $= \ddot{Cr} + 3CrCl^3$. Das rothe Pulver löste sich auch in reinem Wasser, nachdem die Lösung davon abgetropft war, und bestand aus $\ddot{Cr} + 2CrCl^3$. Der Rückstand scheint also bestanden zu haben aus einem Gemenge von diesem mit neutralem Chlo-

rid, mit welchem eine bestimmte Portion von dem basischen Salze von dem zuerst aufgegossenen Wasser aufgelöst wurde.

Wird Chromchlorid erhitzt, bis die Retorte auf dem Boden glüht, so wird es anfangs roth und krystallinisch, darauf blasser, dann aschgrau und zuletzt ins Grüne ziehend. Durch Behandlung mit Wasser wurden Verbindungen ausgezogen, welche zuerst chromsaures Chromoxyd, darauf das gewöhnliche $\ddot{C}r + 2CrCl^5$, und zuletzt, als unlöslicher graurother Rückstand, eine Verbindung von $2\ddot{C}r + CrCl^5$ zu sein scheinen. Die letztere wird auch erhalten, wenn man Chromchlorid in einem Platintiegel glüht, wo sie dann nicht mit den übrigen Verbindungen gemengt ist.

Hier scheinen also bestimmt drei basische Verbindungen hervorgebracht zu sein, nämlich $\ddot{C}r + 3CrCl^5$, $\ddot{C}r + 2CrCl^5$ und $2\ddot{C}r + CrCl^5$.

Das blaue Chlorchrom, welches erhalten wird, wenn man chromsaures Bleioxyd bei künstlicher Abkühlung mit Salzsäure und Alkohol behandelt, wie Berlin zuerst angegeben hat, scheint Chromchlorid verbunden mit einem höheren Chlorid zu enthalten. Es gibt beim Verdunsten über Schwefelsäure und Kalk Chlor ab und lässt eine aufgequollene grüne Masse zurück, die bei der Auflösung in Wasser Chlor abgibt.

Chromchlorür

Wird Chromchlorid, welches durch Glühen eines Gemenges von Chromoxyd und Kohlenpulver in Chlorgas bereitet worden ist, in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, so entwickelt sich Salzsäure, und es wird weiss oder graulich. Bei diesem Versuch verlor es nicht völ-

sig $\frac{1}{4}$ von seinem Gewicht, nach der Mittelzahl = 24,74 Proc. Dieser Verlust an Chlor beträgt mehr, als einer Verwandlung des $CrCl^5$ in $2CrCl$ entsprechen würde, was nicht mehr als 21,79 Procent sein dürfte; aber aus den Umständen ist es ersichtlich, dass das Wasserstoffgas nicht völlig trocken war, und dass ein Theil der neuen Verbindung sich auf Kosten des Wassergases zu Oxyd oxydirt hatte, von dem 7 Procent ungelöst blieben, als das weissgraue Salz in Wasser aufgelöst wurde. Diese Auflösung geschah mit starker Wärme-Entwickelung und dem Geruch nach entwickeltem Wasserstoffgas. In der Luft zerfliesst das Salz und wird grün. Die Farbe der Lösung ist nicht angegeben worden, aber die Analyse des Aufgelösten entspricht sehr nahe einer Verbindung von $CrCl$, welche der Verfasser zum Gegenstande einer weiteren Untersuchung zu machen beabsichtigt.

Chromsalze. Chromalaun.

Hertwig*) hat verschiedene Versuche über den Wassergehalt des Chromalauns angestellt. Bekanntlich hat der krystallisirte octaëdrische Chromalaun die Anzahl von Wasseratomen des Thonerdealauns, wogegen bei seiner grünen isomerischen Modification, die nicht krystallisirt, eine Bestimmung des chemisch damit verbundenen Wassers nicht hat gemacht werden können. Wird diese grüne Modification bis zur Syrupdicke abgedunstet, dann mit concentrirter Schwefelsäure vermischt und weiter abgedunstet, bis sich bei + 200° Dämpfe von Schwefelsäure zu entwickeln anfangen, so setzt sich der grüne Chromalaun

*) Poggend. Ann. LVI, 95.

in Gestalt eines grünen Pulvers daraus ab, welches sich nach dem Erkalten vollkommen mit Wasser auswaschen lässt, und welches in kaltem und in siedendem Wasser ganz unlöslich ist.

Erhitzt man den violetten Chromalaun in einem Platintiegel ohne Schwefelsäure bis zu + 200°, und erhält man ihn in dieser Temperatur, bis er nichts mehr an Gewicht verliert, so gehen davon 39,3 Proc. Wasser weg, und $\dot{K}\dddot{S} + \ddot{Cr}\dddot{S}^3 + 2\dot{H}$ bleibt zurück. Dieser Körper ist unlöslich in kaltem Wasser, fängt aber nach einige Zeit lang fortgesetztem Kochen an sich aufzulösen. Erhitzt man diesen Alaun noch weiter bis zu einer Temperatur von + 300° bis + 400°, so wird er wasserfrei. Hertwig zieht hieraus den Schluss, dass das Chromoxyd in diesen ungleich löslichen Verbindungen in vier verschiedenen isomerischen Modificationen vorkomme. Er scheint vergessen zu haben, dass das schwefelsaure Natron, welches sich absetzt, wenn eine bei + 33° gesättigte Lösung dieses Salzes bis zu + 50 oder + 60° erhitzt wird, das Natron in keiner anderen Modification enthält, wie das, welches aufgelöst bleibt; dass Salze mit einem ungleichen Wassergehalt ungleich leicht löslich in Wasser sein können; dass ein wasserfreies Salz vollkommen unlöslich im Wasser sein kann, während das wasserhaltige darin löslich ist, und dass endlich, je nach ungleich kräftigem Vereinigungsstreben zu Wasser, eine ungleich lange Zeit darauf hingehen kann, ehe die Umsetzung in der relativen Lage der Atome, welche die Einpassung der Wasseratome erfordert, vor sich geht, und dass also das, was bei einer

Verbindung sogleich geschieht, bei anderen Stunden, Wochen oder Monate verlangt.

Oxalsaures Chromoxyd-Kali.

Malaguti*) hat angezeigt, dass er durch Behandlung des Kalibichromats mit Oxalsäure ein Salz erhalten habe, welches aus $\dot{K}\bar{C}^2 + \ddot{\bar{C}}r\bar{C}^3 + 10\dot{H}$ zusammengesetzt angesehen werden könne, welches aber, da Kalksalze nicht die Gegenwart der Oxalsäure darin anzeigen, nicht so zusammengesetzt sei (Malaguti hat übersehen, dass das Doppelsalz von oxalsaurem Kalk und Chromoxyd löslich ist**)), sondern eine eigenthümliche Säure wäre, die aus $\bar{C}r C^{10} O^{18} + \dot{H}$ bestehe. Diese Ansicht ist eben so annehmbar, als wenn man den Cremor tartari für eine eigne Säure halten wollte, die aus $KC^8H^8O^{11} + \dot{H}$ bestände.

Im Uebrigen ist ein ähnliches Salz schon bekannt, worin aber das Kalisalz nicht Bioxalat ist, sondern welches aus $\dot{K}\bar{C} + \ddot{\bar{C}}r\bar{C}^3 + 6\dot{H}$ besteht und aus einer blauen Lösung in dunkel violetten Krystallen anschiesst.

Croft***) hat noch ein anderes Salz beschrieben, welches sich zuweilen in Gestalt von rothen Körnern niederschlägt, wenn eine sehr concentrirte Lösung von Kalibichromat durch Oxalsäure zersetzt wird. Zuweilen, aber selten wird es in dreiseitigen Flittern angeschossen erhalten, die sowohl im Durchsehen als auch im zurückgeworfenen Lichte roth sind. Ihre Lösung ist grün bis in's Schwarzgrüne, wenn sie concentrirt ist. Dieses

---

*) L'Institut. Nr. 450, p. 279.

**) Vergl. Jahresb. 1831, S. 156.

***) Phil. Mag. XXI, 197.

Salz unterscheidet sich von dem vorhergehenden nur durch einen doppelt so grossen Wassergehalt; es enthält nämlich 12 Atome oder 26,39 Proc. Die Proportionen zu seiner Bildung sind 1 Atomgewicht Kalibichromat und 7 Atomgewichte Oxalsäure.

Dieses Salz vereinigt sich mit oxalsaurem Kali zu $3\acute{K}\dddot{C} + \dddot{C}r\dddot{C}l^{3} + 6\dot{H}$, wenn man seine Auflösung mit 2 Atomgewichten neutralen oxalsauren Kali's vermischt, dann kocht und zur Krystallisation verdunstet. Die Krystalle davon sind schwarz und wurden zuerst von Gregory hervorgebracht. Ihre Zusammensetzung ist von Graham und von Mitscherlich bestimmt worden. Croft gibt zur directen Bereitung dieses Salzes aus dem Bichromat an, dass man 19 Theile Bichromat, 23 Th. neutrales oxalsaures Kali und 55 Th. krystallisirte Oxalsäure zusammen auflöse und koche. Es wollte nicht glücken, ein Salz hervorzubringen, welches nur 2 Atome $\acute{K}\dddot{C}$ enthält.

Schwefelsalze. Hyposulfophosphite.

Ich habe einige Salze von den Schwefelverbindungen des Phosphors mit Schwefelbasen untersucht. Mit Schwefelalkalien haben diese so geringe Dauerhaftigkeit, wenn Wasser vorhanden ist, dass ich über sie keine Erfahrungen machen konnte. Dagegen können solche Verbindungen auf trocknem Wege mit Schwefelmetallen hervorgebracht werden.

Von der Verbindung des Phosphorsulfurets mit Schwefelbasen habe ich nur ein Beispiel anzuführen. Sie ist die S. 51 angeführte rothe Verbindung, welche erhalten wird, wenn man Schwefelzink mit unterphosphorigem Sulfid erhitzt und

die Temperatur so genau regulirt, dass das unterphosphorige Sulfid völlig in dem Wasserstoffgasstrome abdunsten kann, ohne dass etwas von der rothen Verbindung von dem Schwefelzink wieder ausgetrieben wird. Sie besteht dann aus $\acute{Zn}\overline{P}^2S + \acute{Zn}\acute{\overline{P}}$.

Hyposulfophosphite. Werden fein zertheilte Schwefelmetalle im Wasserstoffgas mit flüssigem unterphosphorigen Sulfid erhitzt, so vereinigen sie sich damit unter mehr oder weniger starker Wärmeentwickelung zu $\acute{R}\acute{\overline{P}}$, und in einer noch mehr erhöhten Temperatur verlieren sie das unterphosphorige Sulfid entweder gänzlich, oder sie lassen $\acute{R}^2\acute{\overline{P}}$ zurück, welches dann das Glühen verträgt. Die elektropositivsten Schwefelmetalle halten es in höherer Temperatur mit der geringsten Kraft zurück, während dagegen z. B. Kupfer und Silber dasselbe mit grösserer Vereinigungskraft zurückhalten. Da diese Salze gegenwärtig hauptsächlich nur dadurch Interesse haben, dass ihre Existenz dargelegt worden ist, so will ich sie nur in der Kürze berühren.

$\acute{Mn}\acute{\overline{P}}$ ist gelbgrün, verliert das unterphosphorige Sulfid weit unter der Glühhitze und wird durch Säuren zersetzt, welche das Schwefelmangan auflösen mit Zurücklassung von $\acute{\overline{P}}$ in der rothen Modification.

$\acute{F}\acute{\overline{P}}$ ist ein schwarzes Pulver, welches mit Salzsäure gekocht werden kann, ohne dass es angegriffen wird.

$\acute{Cu}\acute{\overline{P}}$ ist ein dunkelbraunes Pulver, welches sich einem kleinen Theil nach in sehr concentrir-

ter Salzsäure auflöst. Die Lösung ist gelblich und lässt beim Verdünnen mit Wasser die braune Verbindung fallen.

$\overset{\prime}{\mathrm{Cu}}\overset{\prime}{\mathrm{P}}$ ist leberbraun und wird erhalten, wenn man die vorhergehende Verbindung beim Abschluss der Luft gelinde glüht.

$\overset{\prime}{\mathrm{Hg}}\overset{\prime}{\mathrm{P}}$ ist ein orangerother, pulverförmiger Körper,

$\overset{\prime}{\mathrm{Hg}}\overset{\prime}{\mathrm{P}}$ kann in hellrothen, glänzenden Krystallen sublimirt werden, deren Pulver orangeroth ist.

$\overset{\prime}{\mathrm{Ag}}\overset{\prime}{\mathrm{P}}$ ist schwarz und wird durch Reiben zu Pulver dunkelbraun ins Violette spielend.

Die *Sulphophosphite* werden erhalten, wenn man 1 Atomgewicht $\overset{\prime}{\mathrm{R}}\overset{\prime}{\mathrm{P}}$ mit 2 Atomgewichten Schwefel vermischt und das Gemenge in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt. Ihre Formel ist $\overset{\prime}{\mathrm{R}}{}^{2}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{P}}$, daher wird in diesem Falle die Hälfte von dem Phosphorsulfid sublimirt. Beim starken Erhitzen lassen sie $\overset{\prime}{\mathrm{R}}{}^{2}\overset{\prime}{\mathrm{P}}$ zurück.

$\overset{\prime}{\mathrm{Fe}}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{P}}$ ist etwas körnig, dunkel ins Gelbe ziehend, schwach metallglänzend und unlöslich in Salzsäure.

$\overset{\prime}{\mathrm{Cu}}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{P}}$ ist braungelb und pulverförmig.

$\overset{\prime}{\mathrm{Hg}}{}^{2}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{P}}$ ist weiss, pulverförmig, wenig ins Gelbe ziehend, und wird beim Erhitzen in $\overset{\prime}{\mathrm{Hg}}{}^{2}\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\mathrm{P}}$ und $\overset{\prime}{\mathrm{Hg}}{}^{2}\overset{\prime}{\mathrm{P}}$ zersetzt.

$\overset{\prime}{\mathrm{Ag}}{}^{2}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{P}}$ sieht in Masse grau aus, gibt aber ein blassgelbes Pulver.

Die *Sulphophosphate* werden erhalten, wenn man $\overset{\prime}{\mathrm{R}}\overset{\prime}{\mathrm{P}}$ mit 4 Atomgewichten Schwefel vermischt und das Gemenge in Wasserstoffgas erhitzt, wobei sich die Hälfte von dem Phosphor-

kochen, und hat gefunden, dass sich dabei Quecksilberchlorid in merklicher Menge bildet und Kalkhydrat abgeschieden wird, welches dabei Kohlensäure aus der Luft anzieht, woraus er den Schluss zieht, dass dieser Umstand die Methode unzuverlässig mache. — Ich habe dabei nichts anderes zu erinnern, als dass dieser Versuch auf keine Weise die von mir angewandte Methode berührt. Dieselbe besteht darin, dass man eine concentrirte Lösung von Chlorcalcium, welche Chlormagnesium enthalten kann, mit Quecksilberoxyd vermischt, zur Trockne verdunstet und den Rückstand glüht, bis alle Reste von Quecksilber daraus ausgetrieben sind. Darauf löst sich ein etwas basisches Chlorcalcium in der Flüssigkeit auf, und die Talkerde bleibt zurück.

Neue Methode, um Metalle mit Schwefel verbunden auszufällen.

Himly *) hat eine neue Methode angegeben, um Schwefelmetalle auszufällen, ohne dazu die Anwendung von Schwefelwasserstoff zu bedürfen. Sie besteht darin, dass man die Metalllösung mit dithionigsaurem Natron, $\dot{N}a\ddot{S}$, vermischt, in den meisten Fällen wird dadurch noch nichts gefällt; wird aber dann Salzsäure zugesetzt, so fällt sogleich Schwefelmetall nieder. Arseniksäure Z. B. wird auf diese Weise aus arseniksaurem Alkali sogleich reducirt. Alle Metalle, die durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, werden auch auf diese Weise gefällt. Es gibt jedoch Ausnahmen, z. B. Cadmium und Wismuth. Bis zu welchem Grade sich diese Fällungsmethode als ein sicheres Scheidungsmittel anwenden lässt, müssen fortgesetzte Forschungen, welche Himly vorzuneh-

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 105.

men beabsichtigt, weiter darlegen. Die Vortheile dieser Methode bestehen darin, dass man den beschwerlichen Geruch und die Langsamkeit, welche mit der Fällung durch Schwefelwasserstoff verbunden sind, vermeidet. Dagegen fällt das dithionigsaure Natron das Schwefelmetall auf einmal, aber mit einem veränderlichen Schwefelgehalt, je nach dem ungleich grossen Ueberschuss an dithioniger Säure, welcher hinzugekommen ist, und welcher dabei gänzlich zersetzt wird in Schwefel und in schweflige Säure, welche in der Flüssigkeit frei werden. Der Theil davon, welcher zur Fällung des Schwefelmetalls verbraucht wird, verwandelt sich dadurch in Schwefelsäure, dass er 1 Atom Schwefel gegen 1 Atom Sauerstoff vertauscht.

Bestimmung des Kupfergehalts in einer Lösung von einem Kupfersalz.

Die Methode von Fuchs, den Kupfergehalt in der Lösung eines Kupferoxydsalzes durch Bestimmung des Gewichts von Kupfer zu finden, welches zur Reduction von jenem zu Oxydulsalz aufgelöst wird (Jahresber. 1841, II, 185), ist von Levol *) wesentlich verbessert worden. Er giesst die Lösung des Salzes in eine Flasche, setzt Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit klar blau geworden ist, verdünnt mit siedendem Wasser, so dass die Flasche angefüllt wird, schiebt einen reinen gewogenen Kupferstreifen hinein und verschliesst luftdicht. Wenn das Liquidum farblos geworden ist, wird der Streifen wieder herausgezogen, gewaschen, getrocknet und gewogen. Diese Methode hat den Vortheil, dass sie mit Kupfersalzen von allen Säu-

*) Ann. de Ch. et de Phys. V, 381.

ren angewandt werden kann, selbst mit Salpetersäure.

Scheidung des Mangans und Zinks, welche sich in einer stark salmiakhaltigen Flüssigkeit aufgelöst befinden.

Otto *) gibt folgende Methode zur Scheidung von Mangan und Zink an, wenn diese sich in einer stark salmiakhaltigen Flüssigkeit aufgelöst befinden. Man versetzt die Lösung mit kaustischem Ammoniak, wodurch nichts niedergeschlagen wird, leitet Schwefelwasserstoffgas bis zur Ausfällung der Metalle hinein, und löst das Schwefelmangan in Essigsäure, von der Schwefelzink nicht aufgelöst wird.

Scheidung des Uranoxyds von Oxyden, die in kohlensaurem Ammoniak auflöslich sind.

Uranoxyd ist leicht von solchen Metalloxyden zu scheiden, die sich nicht in kohlensaurem Ammoniak auflösen, aber nicht von denen, die darin auflöslich sind, wie z. B. von den Oxyden des Zinks, Kobalts und Nickels. Ebelmen **) hat dazu folgende Methode angegeben: Die Lösung wird mit kohlensaurem Kali gefällt und der gewaschene Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von Kalibicarbonat behandelt, welches das Uranoxyd auflöst. Die Lösung wird abfiltrirt, zur Trockne verdunstet und das Salz geglüht, worauf man das kohlensaure Kali mit Wasser auszieht, wobei uransaures Kali, $\dot{K}\dddot{U}^2$, zurückbleibt; dasselbe kann man glühen und wiegen, oder wenn man lieber will, mit Salzsäure sättigen, zur Trockne verdunsten und im Platintiegel, in welchen durch eine Oeffnung im Deckel Wasserstoffgas eingeleitet wird, durch gelindes Glühen zu Oxydul reduciren, welches dann gewaschen und gewogen wird. Enthält das Uranoxyd Phos-

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLII, 347.

**) Das. XLIII, 315.

phorsäure oder Arseniksäure, so lösen sich dieselben in dem Bicarbonat mit auf, können aber leicht dadurch geschieden werden, dass man eine gewogene Quantität Eisen in Königswasser auflöst und der Lösung zusetzt, ehe diese gefällt wird. Wenn sich dann das Uranoxyd in dem Bicarbonat auflöst, so bleiben die Säuren mit dem Eisen verbunden zurück und können ihrem Gewichte nach bestimmt werden.

Cyankalium zur Scheidung von Metallen bei Analysen.

Ich mache hier auf die Versuche von Fresenius und Haidlen *) nochmals aufmerksam, welche die Anwendung des Cyankaliums als quantitatives Scheidungsmittel bezwecken. Ich mache hier daraus keinen Auszug, weil ich glaube, dass wir in allen diesen Fällen bessere Mittel und Wege haben; inzwischen können Fälle vorkommen, wo die angegebene Methode vorzugsweise angewandt werden könnte. Sie ist jedoch noch nicht genau genug studirt.

Analyse des Braunsteins.

Ueber die Methode, Braunstein in Rücksicht auf seinem Werth für technische Anwendungen zu analysiren, hat Ettling **) eine von ihm angewandte Methode mitgetheilt, deren Aufführung aber hier zu weitläufig werden würde, weshalb ich auf die Abhandlung verweisen muss.

Arsenikprobe.

Ueber die Arsenikprobe im Allgemeinen ist eine besondere kleine Schrift von Duflos ***) und Hirsch herausgegeben worden, welche auf 50

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 139.

**) Das. XLIII, 185.

***) Das Arsenik, seine Erkennung und sein vermeintliches Verkommen in organisirten Körpern, von Dr. A. Duflos und A. G. Hirsch. Breslau 1842.

Seiten eine klare und vollständige Darstellung der bis jetzt gebräuchlichen oder vorgeschlagenen Methoden gibt, um die Gegenwart von Arsenik in gerichtlichen Fällen zu entdecken. Sie halten die Marshsche Probe nicht für die zuverlässigste, sondern sie räumen der Fällung mit Schwefelwasserstoff und Reduction des Arseniks aus dem Schwefelarsenik den ersten Platz ein. Die Methode nach welcher sie dieses erreichen, ist in der Kürze folgende:

Die verdächtige Masse, in welcher Stückchen von arseniger Säure nicht aufgefunden werden können, z. B. ein Magen mit seinem Inhalt, wird, nachdem er zerschnitten worden ist, in einer tubulirten Retorte mit der gleichen Gewichtsmenge Salzsäure (von der man sich vorher mit Schwefelwasserstoff überzeugt hat, dass sie arsenikfrei ist) vermischt, die Retorte mit einer Vorlage, welche ein wenig Wasser enthält, verbunden, und der grösste Theil des Liquidums in einem Bad von Chlorcalcium abdestillirt, bis die Masse in der Retorte breiförmig geworden ist. Nach dem Erkalten wird dieselbe mit ihrer doppelten Gewichtsmenge starken Alkohols (alkoholisirten Weingeists) genau vermischt und damit einige Zeit bei Seite gestellt, worauf man das Aufgelöste auf ein Filtrum nimmt und mit Alkohol auswäscht. Von dem Durchgegangenen wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit dem bei der ersten Destillation erhaltenen sauren Wasser, welches ein wenig Chlorarsenik enthalten kann, vereinigt. Die Flüssigkeit wird dann mit Schwefelwasserstoff versetzt und in einem offenen lose bedeckten Glase bei + 50° bis + 60° stehen

gelassen, bis aller Schwefelwasserstoff daraus abgedunstet ist. Dann wird sie filtrirt und das Schwefelarsenik auf ein Filtrum genommen. Ist die Quantität so gering, dass sie nicht davon abgenommen werden kann, so löst man sie in kaustischem Ammoniak, verdunstet die Lösung in einer Porcellanschale zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit Salpetersäure von 1,35 bis 1,40 specif. Gewicht, die auch wieder davon verdunstet wird, worauf man die Masse mit der sechs bis achtfachen Gewichtsmenge wohl verkohlten Weinsteins (schwarzen Flusses) vermischt und das Gemenge mit ein wenig Wasser zu einem Teig anknetet, den man auf eine 1½ bis 2 Linien breite Scheibe von Fensterglas ausstreicht und darauf wohl austrocknet. Dann schiebt man sie in ein 3 Linien weites Glasrohr, welches an einem Ende in eine feinere Röhre ausgezogen worden ist, leitet Wasserstoffgas hinein, welches zuerst durch ein Rohr, welches lose eingeschobene und mit einer Lösung von Quecksilberchlorid befeuchtete Baumwolle enthält, und dann durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr geleitet worden ist, und erhitzt die Stelle, wo die mit der Masse bestrichene kleine Glasscheibe liegt, bis zum Glühen, wodurch sich das Arsenik reducirt und auf die gewöhnliche Weise absetzt. Beträgt aber der Schwefelniederschlag mehr, z. B. 1 oder 2 Gran, so wird er in warmer verdünnter Kalilauge aufgelöst, der man eine dem Kali darin gleichkommende Gewichtsmenge Salpeters zusetzt, worauf man die Flüssigkeit eintrocknet und den Rückstand schmilzt. Dann wird er in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Essigsäure gesättigt, gekocht

bis zur Austreibung der Kohlensäure, mit Kalkwasser gefällt und der abfiltrirte arseniksaure Kalk noch feucht mit seiner vierfachen Gewichtsmenge von einem gröblich pulverisirten Gemenge von Borax und Kohlenpulver welches vorher stark ausgeglüht worden ist, gemengt, in ein Sublimationsrohr gelegt und zur Reduction des Arseniks mit einer Löthrohrflamme erhitzt.

Sie haben die Resultate ihrer Untersuchung in folgenden Momenten aufgestellt:

1. Arsenik zeigt in seinem metallischen Zustande solche Kennzeichen, dass sie völlig hinreichend sind um darzulegen, dass es Arsenik ist.

2. Zu diesem Zweck bedarf es nur der geringsten, nicht einmal wägbaren Quantität davon.

3. Die Reduction des Arseniks zu Metall ist deshalb in gerichtlichen Fällen unumgänglich nothwendig als Beweis, dass die geprüfte Masse Arsenik enthält.

4. Andere Reactionsproben, wiewohl sie auch mit dem gewöhnlichen Verhalten der arsenigen Säure übereinstimmen mögen, machen niemals die Reduction entbehrlich.

5. Wenn die Arsenikprobe unmittelbar mit organischen Stoffen geschieht, so erfordert die Marsh'sche Probe eine Menge von Umwegen und eine besonders grosse Vorsicht; die angeführte Probe mit Schwefelwasserstoff ist deswegen besser und sicherer.

6. Wird die Marsh'sche Probe angewandt, so ist die von Berzelius angegebene Methode, das Arsenik aus dem Gase aufzufangen, die beste (Mit Kupferoxyd, Jahresber. 1841, S. 193—198).

7. Durch Kochen der Probe mit Salzsäure

wird alle arsenige Säure ausgezogen. Dadurch wird die langdauernde, vorbereitende Beihülfe mit Kali oder Salpetersäure überflüssig.

8. Schwefelwasserstoff fällt *alle* in der Salzsäure aufgelöste arsenige Säure in Gestalt von Schwefelarsenik.

9. Die Reduction des Arseniks aus seiner Verbindung mit Schwefel nach der alten von Berzelius angegebenen Methode verdient der Marsh'schen Probe vorgezogen zu werden, und man kann dabei selbst ein völlig arsenikfreies Zink entbehren.

10. Die Behandlung mit Salpetersäure nach Orfila's Methode ist sehr schwierig und unsicher.

11. Knochen enthalten kein normales Arsenik.

12. Das in die Organisation eines lebenden Körpers aufgenommene Arsenik bleibt, wenn das Leben nicht verlischt, nicht zurück, sondern es wird allmählig daraus wieder weggeführt.

Im Uebrigen sind auch noch in dem verflossenen Jahre eine Menge von Beobachtungen über die Marsh'sche Probe gemacht worden, die ich hier ganz übergehen zu müssen glaube, mit Ausnahme derer, die mir eine besondere Aufmerksamkeit zu verdienen scheinen.

Otto*) hat in Rücksicht auf die Anwendung von kaustischem Kali zur Ausziehung der arsenigen Säure aus organischen Stoffen eine sehr wichtige Bemerkung gemacht, die bisher allen denen, welche dieses Reagens angewandt haben, entgangen war. Alle Stoffe, welche Albumin und Fi-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLII. 349.

brin enthalten, geben bei der Auflösung mit kaustischem Kali eine Auflösung von Proteinkali und Schwefelkalium, welches, wenn arsenige Säure darin eingemengt vorhanden ist, in Kaliumsulfarsenit verwandelt wird. Wird dann die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, so fällt arseniges Sulfid mit Proteïn nieder, und wenn dann die Quantität geringe ist, so kann auf diese Weise der ganze Gehalt verloren gehen; ist sie grösser, so verliert man immer soviel davon, als mit diesem Schwefel $\overset{\prime\prime\prime}{As}$ bilden kann. Otto vermischte 1 Gran arseniger Säure mit einem Ei und einigen gekochten Kartoffeln, und behandelte die Lösung mit kaustischem Kali nach der gewöhnlichen Vorschrift. Die mit Salzsäure im Ueberschuss ausgefällte Flüssigkeit war *arsenikfrei*. Diese Beobachtung, deren Richtigkeit vorausgesehen werden konnte, muss die Behandlung mit Kalihydrat von der Arsenikprobe verbannen, wenn schwefelhaltige organische Stoffe eingemengt sind.

Reinsch*) hat über die von ihm angegebene Methode, das Arsenik aus einer mit Salzsäure stark versetzten Lösung auf metallisches Kupfer niederzuschlagen (Jahresber. 1843, S. 174), neue Proben angestellt; er wendet sie nun auch in solchen Fällen an, wo das Arsenik durch Salzsäure aus organischen Stoffen ausgezogen worden ist, und gibt ihre Empfindlichkeit als so gross an, dass eine Flüssigkeit, die nur 1 Milliontel Arsenik enthält eine deutliche Reaction gibt. Er trocknet den mit Salzsäure und Wasser abgespülten Kupferstreifen und erhitzt ihn bis

*) Buchn. Rep. z. R. XXVII, 313.

zum Glühen in einem langen Glasrohr, durch welches ein schwacher Luftstrom geht, wodurch sich das Arsenik oxydirt und an den kälteren Theilen des Rohrs in Gestalt eines weissen Anflugs ansammelt, der zu anderen Reactionen angewandt werden kann.

Fordos und Gelis*) haben als beste Methode zur Entfernung organischer Stoffe für die Marsh-sche Probe angegeben, dass man sie mit 10 bis 15 Proc. vom Gewicht der Masse kaustischen Kali's behandelt, die Lösung in der Kälte mit verdünnter Salpetersäure sättigt, die dadurch gefällte Masse abfiltrirt und mit verdünnter Säure auswäscht, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, den Rückstand in kleinen Portionen nach einander in einen erhitzten Tiegel wirft, und ihn nach beendigter vorsichtiger Verbrennung zu der Marsh-schen Probe anwendet. Abgesehen von den vorhin angeführten Nachtheilen des Gebrauchs von Kali, welche ihnen nicht bekannt waren, so ist auch kein Wort über den Einfluss des Stickoxydgases angeführt worden, welches bei der Anwendung dieser Masse zugleich mit dem Wasserstoffgase erhalten werden muss.

Unterscheidung von Antimon und Arsenik bei der Arsenikprobe.

Die im Jahresberichte 1842, S. 150, nach Bischoff angegebene Methode, vermittelst einer alkalischen Auflösung von chlorigsaurem Natron (Liqueur de Labarraque) Arsenik und Antimon zu unterscheiden, wodurch nämlich das erstere vollständig aufgelöst wird mit Zurücklassung des letzteren, ist von Esenwein**) bestätigt worden;

---

*) Journ. de Ch. Med. 2 Ser. V, 301.

**) Buchn. Repert. Z. R. XXVIII, 174.

welcher alle anderen Angaben für diesen Zweck weniger zuverlässig gefunden hat. Dasselbe ist auch von Chevallier*) erklärt worden.

Meissner**) hat zu demselben Endzweck zwei Proben angegeben, die von Werth zu sein scheinen. Hat man das Metall aus dem Gas reducirt, so legt man eine Strecke weit davon ein wenig Jod, und erhitzt dieses, so dass das Gas davon das Metall trifft, von dem es absorbirt wird. Arsenik wird dadurch gelb, glänzend und krystallinisch, Antimon rothgelb und matt. Aus einem Gemeng von beiden löst Wasser die Arsenikverbindung und lässt Jodantimon zurück. Vor der Reduction kann man beide Gase dadurch unterscheiden, dass man sie durch ein Rohr leitet, an dem mehrere Kugeln ausgeblasen worden sind (ein sogenanntes Liebig'sches Rohr), die eine Lösung von kaustischem Kali oder Ammoniak in Alkohol enthalten. Das Antimonwasserstoffgas wird absorbirt und die Lösung dunkel, aber das Arsenikwasserstoffgas geht ganz unangerührt durch. Die Reaction mit Ammoniak findet langsamer statt, wie die mit Kali, aber aus beiden schlägt sich allmählig das Antimon nieder, während die Lösung farblos wird.

Wackenroder***) oxydirt das reducirte Metall in dem Rohr durch einen Strom von atmosphärischer Luft und gelinde Erhitzung. Die arsenige Säure ist flüchtiger wie Antimonoxyd, und schiesst immer in regelmässigen, mikroscopischen

---

*) Journ. de Ch. Med. 2 Ser. VIII. 91.

**) Journ. f. pr. Chem. XXV, 243.

***) Pharmac. Centr. Blatt. 1842, S. 447.

Octaëdern an, die antimonige Säure dagegen gibt unregelmässige prismatische Krystalle. Man kann alle arsenige Säure aus dem Rohr treiben, aber die antimonige Säure oxydirt sich bei dem Versuche und bildet eine weisse, feuerbeständige Verbindung = $\ddot{\text{S}}\text{b}$, welche sich an dem Glase befestigt und nach der Verflüchtigung des Arseniks durch Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas reducirt werden kann, wodurch dann die Innenseite des Rohrs schwarz wird an der Stelle, wo vorher der weisse Körper war.

Fresenius*) scheidet die mit einander in einem Rohr reducirten Metalle auf folgende Weise: Durch das Rohr wird trocknes Schwefelwasserstoffgas geleitet und der Metallspiegel gelinde erhitzt. Beide Metalle vereinigen sich dabei mit Schwefel. Das Schwefelarsenik sublimirt sich ein Stück davon mit gelber Farbe, und das Schwefelantimon bleibt zurück und wird schwarz. Nach Beendigung dieser Reaction leitet man trocknes Salzsäuregas durch das Rohr und erhitzt dieses gelinde. Dadurch verwandelt sich das Schwefelantimon unter Bildung von Wasserstoffsulfid in Chlorantimon, welches mit dem Gasstrom weggeführt wird, und in Wasser zur weiteren Prüfung aufgefangen werden kann. Das Schwefelarsenik bleibt unverändert, und kann, wenn das Antimon weg ist, in kaustischem Ammoniak aufgelöst und weiter geprüft werden.

Danger**) und Flandin suchen Antimon bei einer vermutheten Antimon-Vergiftung auf fol-

---

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLIII. 361.

**) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 446.

gende Weise auf: die organische Masse wird mit Schwefelsäure gekocht und in dem Augenblick, wo sie flüssig wird, erkalten gelassen, worauf man salpetersaures Natron zusetzt, die Verkohlung fortsetzt und die trockne Kohlenmasse am Ende mit einer verdünnten Lösung von Weinsäure in Wasser auszieht, aus der dann das Antimon auf gewöhnliche Weise ausgefällt werden kann.

Organische Analyse.

Reiset *) hat darzulegen gesucht, dass bei der Verbrennung organischer, stickstoffhaltiger Körper mit einem Gemenge von Natronhydrat und Kalk zur Bestimmung ihres Stickstoffgehalts einige Fehler begangen werden können. Der erste davon bestehe darin, dass sich der Stickstoff, welcher in der Luft des Verbrennungsrohrs enthalten ist, mit Wasserstoff zu Ammoniak vereinige, so dass bei Analysen von stickstofffreien Stoffen auf diese Weise immer ein kleiner Stickstoffgehalt erhalten werde, weshalb die in dem Verbrennungsrohr eingeschlossene Luft gegen eine nicht stickstoffhaltige Gasart ausgewechselt worden sein müsse. Der andere Fehler entstehe dadurch, dass bei dem Auffangen des Ammoniaks in Salzsäure zugleich Kohlenwasserstoffverbindungen aufgenommen würden, welche nachher das Platinchlorid reduciren und ein wenig unlösliches Platinchlorür bilden, welches, wenn das Salz reducirt wird, Platin zurücklässt, dem kein Ammoniakgehalt entspricht, und welches also den Stickstoffgehalt zu gross macht.

Diese Einwürfe haben neue Untersuchungen

---

*) Journ. für pract. Chem. XXVII, 34.

veranlasst von Will*) und von Fownes**). Beide haben dargelegt, dass Reiset's Bemerkung unrichtig ist, und dass bei der Anwendung von völlig stickstofffreien Materialien keine Spur von Ammoniak gebildet wird. Will leitete 3000 bis 4000 Cubik Centimeter theils Luft, theils reinen Stickgas über ein Gemenge von Zucker und Natronkalk während der Zersetzung in einem langen Rohr, ohne dass sich dabei Ammoniak bildete. Auf nassem Wege ausgeschiedene Krystalle von metallischem Zinn gaben mit Natronhydrat eine kaum merkbare Quantität von dem Platindoppelsalze. Sind sie dagegen vorher mit Fingern gehandhabt worden, so bilden sich deutliche Spuren von Platinsalmiak. Will leitet das Resultat von Reiset's Versuchen von einem möglichen geringen Gehalt von Salpeter in seinem Natron her. In Betreff der Zersetzung des Platinchlorids durch Kohlenwasserstoff, wenn dieser in der Flüssigkeit aufgelöst ist, so hat sie Will ebenfalls durch befriedigende Versuche als ungegründet nachgewiesen. Auch Gerhardt***) hat bei seinen Versuchen die Bemerkung Reiset's nicht bestätigt gefunden.

Gaultier de Claubry †) hat vorgeschlagen, in den Fällen, wo zur Analyse einer organischen Verbindung kein anderes Salz angewandt werden kann, als ein Kali- oder ein Barytsalz, die die Kohlensäure in einer nicht sicher zu berech-

---

*) Annal. d. Ch. und Pharm. XLV, 95.

**) Das. S, 104.

***) Journ. f. pr. Chem. XXVIII, 68.

†) Comptes rend. 1 Sem. 1842, p. 645.

streicht, und vor allen, wenn man es ein Paar Stunden lang in fast siedendem Leinöl liegen lässt *).

Peyron **) hat einige Versuche angestellt, die dasselbe Verhalten ausweisen, und ist in Rücksicht auf die Art dies mit Leinöl zu verhindern, zu demselben Resultat gekommen.

---

*) Ich habe das französische Original von diesem aus dem deutschen Journal entnommenen Artikel nicht wieder finden können. Ich vermuthe hier einen Irrthum in Chevreul's Ausdruck, denn Kautschuck löst sich in Leinöl in viel geringerer Wärme. Ich muss erwähnen, dass die Kautschuckröhren, deren ich mich bediene, nach der Vorschrift in meinem Lehrbuche aus westindischen Flaschen gemacht werden durch Schneiden, nicht aus den ausgewalzten dünneren Kautschuckplatten, welche später in Gebrauch gekommen sind, und welche in Betreff der Undurchdringlichkeit den ersteren bedeutend nachstehen. Bei ihrer Anwendung z. B. bei Versuchen mit der Luftpumpe habe ich oft gesehen, dass das Barometer darin 24 Stunden lang unbewegt auf derselben Stelle stehen blieb. Vermeidet man also die Anwendung von Röhren aus dünnem Kautschuck, so kann man bei Versuchen, die nicht über 12 Stunden dauern, sicher sein, dass die Porösität keinen bemerkbaren Einfluss ausübt.

**) Poggend. Ann. LVI, 587.

Mineralogie.

Examinationssystem der Mineralogie.

Die Schwierigkeit für Anfänger, bei der Bestimmung von Mineralien über Art und Namen ins Klare zu kommen, welche dadurch entsteht, dass es an einem System fehlt, welches die Abhülfe dieses Bedürfnisses zum Hauptzweck hat, ist lange bekannt gewesen. Linné's Sexualsystem für Pflanzen und zum grossen Theil sein zoologisches System hatten die hauptsächliche Bestimmung, das Examiniren eines unbekannten Gegenstandes möglich zu machen. Diesem Mangel für die, welche Mineralogie studiren, hat Nordenskiöld durch einen *Utkast till et Examinationssystem för mineralierna* *) abzuhelfen gesucht.

Dieses System gründet sich auf Folgendes, was ich nach dem Verfasser anführe:

„Die Umstände, welche nothwendig ausgemittelt sein müssen, ehe ein Mineral seinen äusseren Verhältnissen nach bestimmt werden kann, sind *Krystallisation*, *Härte* und *specifisches Gewicht*.

Wenn man diese drei Umstände folgerichtig anwendet und die Mineralien eintheilt in *Abtheilungen* nach den ungleichen Krystallsystemen, zu welchen ihre Krystallform gehört, in *Unterab-*

*) Acta Societatis Scientiarum Fennicae I, 627.

theilungen von einer jeden derselben nach ihrer ungleichen Härte und wiederum diese Unterabtheilungen in *Gruppen* nach dem ungleichen specifischen Gewicht, so erhält man in ein und derselben Gruppe so wenig Species, dass es leicht wird, die Individuen in jeder Gruppe durch ihre übrigen äusseren Kennzeichen und ihr Verhalten vor dem Löthrohre weiter zu unterscheiden.

Das System hat 6 Abtheilungen nach den angenommenen 6 Krystallformen: 1. Die reguläre; 2. die rhomboëdrische; 3. die pyramidale; 4. die prismatische; 5. die hemiprismatische, und 6. die tetartoprismatische.

Zur Bestimmung der Abtheilung, zu welcher ein Mineral gehört, ist es weniger erforderlich, das System selbst zu entwickeln, als zu entscheiden, welchem System der Krystall angehört, was in den meisten Fällen leicht ist, mit Ausnahme der 3 letzten (früher häufig unter dem gemeinschaftlichen Namen des prismatischen Systems vereinigten), wo einmal ein genaueres Studium des Krystalls erforderlich wird.

Die grösste Anzahl von Unterabtheilungen, welche sich auf die Härte gründet, ist 10. Das Princip für die Eintheilung ist die Mohssche Skale: Diamant = 10, Korund = 9, Topas = 8, Quarz = 7, Feldspath = 6, Apatit = 5, Flussspath = 4, Kalkspath = 3, Gyps = 2 und weisser Kalk = 1. Die Grenzen für die Härte in einer jeden Unterabtheilung wird so bestimmt, dass Mineralien, deren Härte mit 4,5 bis 3,6 ausgedrückt werden kann, einer Unterabtheilung angehören, und die, deren Härte mit 3,5 bis 2,6 ausgedrückt wird, einer anderen.

Die Gruppen werden nach dem specif. Gewicht gebildet, aber ihre Anzahl kann nicht a priori bestimmt werden. Da das specif. Gewicht eines Minerals von derselben Species nach ungleichen Fundorten nicht immer genau gleich ist, so müssen die Gruppen so gewählt werden, dass der Unterschied zwischen dem höchsten und niedrigsten specif. Gewicht innerhalb der Gruppe nicht zu klein wird, ehe eine Gruppe von dem nächsten höheren oder niedrigeren specif. Gewicht folgt. Je grösser der Unterschied zwischen dem höchsten und niedrigsten ist, desto sicherer bestimmt kann die Gruppe angesehen werden.

Wenn die Mineralien nach diesen Grundsätzen aufgestellt sind, so ist es selten der Fall, dass ein Mineral, welches einer Gruppe angehört, in eine andere zu passen scheint. Um dann zuletzt die Individuen in einerlei Gruppe unterscheiden zu können, werden einige der am meisten in die Augen fallenden äusseren Kennzeichen, oder, wenn diese nicht hinreichend deutlich sind, einige einfache und leicht bestimmbare Verhältnisse vor dem Löthrohre zu Hülfe gerufen. Ist der Name gefunden, so wird das Mineral wegen seiner noch übrigen Beschreibung in dem chemischen Mineralsystem aufgesucht, zu dem das Examinationssystem nur ein Supplement ist."

In Rücksicht auf die Einzelheiten der Eintheilung nach diesen Principien muss ich auf die Abhandlung verweisen, welche nur den ersten Umriss enthält. Wir dürfen wohl bald erwarten, dass dieses System mehr in den Einzelheiten ausgeführt in einer besonderen Arbeit herausgegeben werde.

Beim ersten Blick auf diese Arbeit zeigt sich

für ihre Anwendung sogleich die practische Schwierigkeit, dass das Mineral Krystallform haben muss. Aber der Student, welcher die Beihülfe des Examinationssystems nöthig hat, findet in der Natur vielleicht nicht einmal von 10 Mineralien eins krystallisirt, und wünscht und muss doch auch wissen, was das nicht krystallisirte ist. Diese Schwierigkeit ist dem Verfasser nicht entgangen, aber es ist nicht leicht, anwendbare Principien für ein Examinationssystem aufzufinden, welches nicht die Krystallform einschliesst. Wir müssen jedoch hoffen, dass ein solches zu finden steht.

Krystallographie.

In der Krystallographie ist unter dem Namen *System der Krystalle* eine sehr wichtige Arbeit von Frankenheim *) mitgetheilt worden. Inzwischen kann ich hier nur darauf aufmerksam machen, weil eine Darstellung ihres Inhalts, wenn sie recht fasslich werden soll, die Grenzen überschreiten würde, welche meinem Berichte gestattet ist. Die Arbeit schliesst mit Bemerkungen über Isomorphie und Dimorphie, und bietet dafür verschiedene unerwartete Lichtpunkte zu einer zukünftigen vollkommneren Erforschung dar.

Neue Mineralien
Arquerit.

Domeyko **) hat ein neues Mineral beschrieben, welches den vorzüglichsten Reichthum in der Silbergrube Arqueros in Chili ausmacht. Es ist ein natürliches Amalgam von silberweisser Farbe, welches in kleinen Octaëdern, Dendriten und in körniger Masse vorkommt, sich unter dem Hammer wie reines Silber ausschmieden und mit dem

*) J. Nova Acta Acad. Nat. Cur. XIX, P. II, 469.
**) Compt. Rend. 1842 1 Sem. p. 566.

Messer schneiden lässt. Specif. Gewicht = 10,80. Seine Zusammensetzung ist von dem von Moschel-Landsberg bereits bekannten sehr verschieden, wiewohl in seinen äusseren Characteren kein anderer Unterschied stattfindet, als dass sich das aus Chili mit dem Hammer ausplatten lässt. Es besteht aus 86,5 Silber und 13,5 Quecksilber = $Ag^6 Hg$. Berthier hat dasselbe *Arquerit* genannt.

Bei der Versammlung der skandinavischen Naturforscher in Stockholm im July 1842 hielt Forchhammer einen Vortrag über folgende von ihm untersuchte, neue, isländische Mineralien:

Baulit.

Baulit kommt als vulkanische Gebirgsart in dem Baula-Gebirge auf Island vor. Er ist auch in älteren Zeiten von dem Vulkan Viti, welcher dem Krabla-System angehört, ausgeworfen und da als ein weisses körniges Mineral gefunden worden, gemengt mit Quarzkrystallen und einem in langen Nadeln angeschossenen, schwarzen, in Salzsäure löslichen Mineral. Specif. Gewicht = 2,623. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

		Sauerstoffgehalt =		
Kieselsäure	76,65		41,38	24
Thonerde	11,57		5,10	3
Kalkerde	0,05	0,01		
Talkerde	0,20	0,08		
Kali	3,26	0,55	1,76	1
Natron	3,73	0,96		
Eisenoxydul	0,63	0,16		
	99,09.			

$= \left.\begin{matrix}K\\N\end{matrix}\right\} S^6 + 3 A S^6$. Er ist also eine Art Kali- und Natron-Feldspath, in dem die Basen mit doppelt so viel Kieselsäure, wie in dem gewöhnlichen, gesättigt sind. Das Mineral scheint übrigens an

mehreren Orten in der isländischen Vulkanformation vorzukommen.

Die Stuffe von diesem Mineral, welche mir gütigst mitgetheilt worden ist, besteht aus einer Menge grösserer und kleinerer, weisser Kugeln, die aussen etwas röthlich und im Innern weiss sind, mit concentrischem, strahligem Bruch, eingewachsen und zusammengehalten von einer Quarzmasse.

Krahlit. In dem bekannten Obsidian von Hrafntinnabruggr kommen Kugeln vor, die einen concentrischen strahligen Bruch haben, ähnlich den vorhergehenden, aber eine rothe Farbe besitzen. Diese sind *Krahlit* genannt worden. Specif. Gewicht = 2,389. Er ist zusammengesetzt aus:

		Sauerstoffgehalt		
Kieselsäure	71,83	=	38,17	18
Thonerde	13,49	6,30	7,65	3
Eisenoxyd	4,40	1,35		
Kalkerde	1,98	0,56	2,05	1
Talkerde	0,17	0,07		
Natron	5,56	1,42		
Kali, wenig	—			
	100,43.			

$$= NS^6 + \left.\begin{matrix}A\\F\end{matrix}\right\} S^4 \; ^{*})$$

*) Bei dieser Gelegenheit führte L. Svanberg an, dass mehrere von den dichten Feldspatharten, welche in Schweden Hällaflinta genannt werden, seinen Analysen zufolge hauptsächlich von diesen beiden Verbindungen ausgemacht werden.

Die Porphyrmasse von Gustafsström ist $rS^9 + 4AS^6$, r in Procenten = 3,6 Kali, 2,1 Natron und 0,8 Kalkerde.

Der hellrothe Hällaflinta von Persberg = $rS^8 + 3AS^2$, $r = 0,1\,K$, $5,9\,N$ und $1,1\,C$.

Eine dunklere Art von demselben Ort = $2rS^6 + 5AS^2$, $r = 0,5\,K$, $6,5\,N$ und $0,5\,C$.

Bei Havnefjord kommt in den Höhlungen der sogenannten Klyftlava, ausser Pyroxen und Titaneisen, ein farbloses Mineral vor, welches den Namen *Havnefjordit* oder *Kalkoligoklas* erhalten hat. Es krystallisirt in glimmerartigen Tafeln, deren Form nicht genau bestimmt werden kann, welche aber dem tetartoprismatischen System anzugehören scheint. Specif. Gewicht = 2,729. Zusammensetzung:

Kalkoligoklas.

Kieselsäure	61,22	Sauerstoffgehalt =	31,83	9
Thonerde .	23,32	—	10,89	3
Eisenoxyd	2,40			
Kalkerde .	8,82			
Talkerde .	0,36	—	3,25	1
Natron .	2,56			
Kali . .	Spur			

$= \left.\begin{matrix}C\\N\end{matrix}\right\} S^3 + 3AS^2$. Wiewohl die Analyse nicht recht vollständig damit übereinstimmt, so nähert sie sich doch hinreichend dieser Formel um auszuweisen, dass das Mineral diese Zusammensetzung haben muss.

Der gemeinschaftliche Einfluss von schwefliger

Hversalt.

Hällaflinta von Saxåknut im Kirchspiel Hellefors $= rS^6 + 3AS^6$, $r = 2{,}3K$, $3{,}6N$ und $2{,}5C$.

Dannemora Hällaflinta (Bandjaspis) ist, die dunklere Art, $= 2rS^3 + 3AS^2$, $r = 6{,}0K$, $1{,}0N$ und $8{,}0C$. Ausserdem enthält er $15\frac{2}{3}$ Proc. kohlensaurer Kalkerde.

Die hellere Art $= rS^3 + AS^2$, $r = 3{,}0K$, $0{,}1N$ und $8{,}1C$. Er enthält 26 Proc. kohlensaurer Kalkerde.

Sala Hällaflinta ist $rS^2 + 3AS^2$, $r = 7{,}1N$, $7{,}9C$ und eine Spur von Kali.

Hällaflinta von Stumpers Torp in der Nähe von Sala ist $2rS^2 + 5AS^2$, $r = 0{,}4K$, $6{,}4N$ und $6{,}1C$.

Schwarzer Hällaflinta von Hälleforss Stollen lässt seine Bestandtheile zu keinem bestimmten Verhältnisse reduciren.

Säure und Luft verändert diese Mineralien; es schiesst schwefelsaurer Kalk in grösseren Massen an, indem zugleich ein feines Mehl von einer wasserhaltigen Kieselsäure abgeschieden wird. Ausserdem schiesst auf der Oberfläche ein Salz in feinen, nadelförmigen Krystallen an, welches dort *Hversalt* genannt und zur Anwendung als Beitzmittel für schwarze Farben eingesammelt wird. Dieses Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Schwefelsäure	35,16	Sauerstoffgehalt	=	21,05	12
Thonerde .	11,22	5,24 }	—	5,31	3
Eisenoxyd .	1,23	0,37 }			
Eisenoxydul	4,57	1,04 }	—	1,89	1
Talkerde .	2,19	0,85 }			
Wasser . .	45,63		—	40,56	24

Es ist also ein Alaun, in welchem Eisenoxydul und Talkerde das Kali ersetzen, und worin eine kleine Portion Thonerde durch Eisenoxyd ersetzt ist. Forchhammer fügte hinzu, dass dieses Salz zuweilen mit nur 18 Atomen Wasser vorkomme.

Krisuvigit. Neben diesem Salz kommt ein smaragdgrünes und ein schwarzblaues Mineral vor. Das erstere, welches ein mehr oder weniger mächtiges Lager bei Krisuvig bildet, ist hiernach *Krisuvigit* genannt, und zusammengesetzt gefunden worden aus:

Schwefelsäure	18,88	Sauerstoffgehalt	=	10,04	3
Kupferoxyd .	67,75		—	13,66	4
Wasser . .	12,81		—	11,38	3⅓
Eisenoxyd und Thonerde .	0,56.				

Wenn dieses Mineral kein Gemenge von zwei basischen Kupfersalzen ist, so könnte man annehmen, dass es aus $\dot{C}u^4\dddot{S} + 3\dot{H}$ zusammengesetzt sei, und dass die Analyse ein wenig zu viel

Wasser gegeben habe, herrührend von hygroscopischem Wasser, welches basische Kupferoxydsalze mit einer besonderen Hartnäckigkeit zurückhalten.

Kupferindigo.

Das jenes begleitende schwarze Mineral, welches deutlich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das erstere hervorgebracht worden ist, besteht aus CuS. Forchhammer nennt es *Kupferindigo*.

Hverlera.

Ausser diesen kommt, in Folge einer allmälig stattgefundenen Einwirkung der Elemente, eine Thonart vor, welche *Hverlera* genannt wird, und welche zusammengesetzt gefunden wurde aus 50,99 Kieselsäure, 7,39 Thonerde, 21,21 Eisenoxyd, 0,46 Titansäure und 19,96 Talkerde. Dieser Thon ist bald roth, bald weiss.

Wasserhaltiges Eisenoxydulhydrat.

Forchhammer hat ausserdem ein Mineral von Qualböe auf Suderö, einer der Färöar, untersucht, welches in einem festen Dolorit vorkommt, dessen Blasenhöhlen damit ausgefüllt werden. Wird der Dolorit zerschlagen, so dass sich eine Blasenhöhle öffnet, so zeigt sich dieselbe mit einem olivengrünen, durchsichtigen Mineral gefüllt, welches einen muschligen Bruch und Glasglanz hat, und etwas weniger hart als Kalkspath ist. In weniger als 24 Stunden hat es sich oxydirt, so dass es ganz schwarz geworden ist. Specif. Gewicht = 1,809. Die Analyse gab:

		Sauerstoffgehalt		
Kieselsäure	32,85		= 17,07	3
Eisenoxydul	21,56	4,91 }	— 6,24	1
Talkerde .	3,44	1,33 }		
Wasser . .	42,15		37,17	6,

$= \left.\begin{matrix} f \\ M \end{matrix}\right\} S^3 + 6Aq$. Dieses Mineral ist wahrschein-

lich dasselbe, wie Macculloch's Chlorophäit. Es ist jedoch jetzt zum ersten Male als ein wasserhaltiges Eisenoxydulsilicat erkannt worden.

Kämmererit. Nordenskiöld *) hat ein neues Mineral von Bissersk, im Gouvernement Perm in Sibirien, beschrieben, welches er zu Ehren des Mineralogen Kämmerer, *Kämmererit* nennt. Es wird von Chromeisen als Muttergestein begleitet, und bildet theils sechsseitige Prismen mit undeutlichen Endflächen und mit einem blättrigen gegen die Axe des Prisma's gerichteten Durchgang, ganz so wie Glimmer, theils blättrige Massen oder im Muttergestein zerstreute Schuppen. Die Oberfläche der Krystalle ist dunkel, aber auf der Durchgangsfläche ist die Farbe roth-violett, ähnlich dadurch im Ansehen dem Lepidolith, aber sie hat hier und da einen Stich ins Grüne, inzwischen sieht es an diesen Stellen bei Licht immer roth aus. Es hat 2,76 specif. Gewicht und ungefähr die Härte von Gyps. Dünne Blätter sind biegsam. Es fühlt sich fettig an und gibt ein weisses Pulver. Die Blätter sind durchsichtig, kleinere Prismen durchscheinend. Vor dem Löthrohr blättert es sich etwas ab und gibt Wasser von einem brenzlichen Geruch, ohne auch nur an den Kanten zu schmelzen. Es löst sich schwierig in Borax mit grüner Farbe, derselbe kann stark gesättigt trübe geflattert werden, wodurch er graublau emailähnlich wird. Von Phosphorsalz wird es mit Zurücklassung eines Kieselskeletts aufgelöst. Das Glas ist braun, so lange es heiss ist, wird aber beim Erkalten schön grün.

*) Acta Soc. Scientiarum Fennic. I, 483.

Mit wenig Soda schmilzt es nicht, gibt aber mit mehr eine Schlacke. Auf dem Platinlöffel breitet sich mit der Soda eine leichter schmelzbare Verbindung aus, die nach dem Erkalten gelb ist. Das Ungeschmolzene wird grün. Lithionfluss zeigt keine Spur von diesem Alkali. Kobalt gibt stellenweises Blau mit einem Stich in's Grüne. Es ist von Hartwall analysirt worden und besteht aus:

		Sauerstoffgehalt		
Kieselsäure	37,0		=	19,20
Thonerde .	14,2	6,6 }	—	6,90
Chromoxyd	1.0	0,3 }		
Talkerde .	31,5	12,19 }		
Kalkerde .	1,5	0,32 }	—	12,96,
Eisenoxydul	1,5	0,45 }		
Wasser . .	13,0	—	—	11,60,

$= 2MS + \left.\begin{matrix} A \\ Cr \end{matrix}\right\} S + Aq$. Das Mineral ist dem von G. Rose beschriebenen Hydrargilit von Achmatowsk sehr ähnlich, aber vor dem Löthrohr verhält es sich verschieden von diesem. Seine Zusammensetzung stimmt dagegen mit v. Kobell's Pyrosklerit (Jahresb. 1836, S. 208) überein, wiewohl dieser in mehreren äusseren Verhältnissen davon abweicht.

Leuchtenbergit.

Komonen*) hat ein anderes sibirisches Mineral analysirt und dasselbe *Leuchtenbergit* genannt. Im Ansehen und in der Krystallform ist es dem Xanthophyllit (Jahresber. 1842, S. 175) ähnlich, aber es ist weniger hart. Specif. Gewicht = 2,71. Seine Zusammensetzung ist fast gleich mit der des vorhergehenden ausgefallen, nämlich =

---

*) Verhandl. d. K. Russ. Min. Gesellschaft a. d. J. 1842. p. 64.

Kieselsäure	34,23
Thonerde	16,31
Eisenoxyd	3,33
Talkerde	35,36
Kalkerde	1,75
Wasser	8,68.

Komonen hat daraus eine Formel entwickelt, welche sich auf keine der gewöhnlichen Regeln für mineralogische Formeln zu gründen scheint. Annähernd gibt es $4MS + A^2S + Aq$.

Villarsit. B. D. Lom *) hat ein Mineral von Traverselle in Piemont entdeckt, wo es in eisenerzführenden Gängen vorkommt. Dasselbe ist von Dufrénoy beschrieben und analysirt worden. Es bildet in den Gängen kleine, irreguläre krystallinische Adern, und ist da, wo es in Drusenhöhlen vorkommt, regelmässig krystallisirt. Seine primitive Form ist ein gerades, rhombisches Prisma, mit einem stumpfen Winkel von 119°59'. Seine gewöhnliche Form ist ein Rhombenoctaëder mit abgestumpfter Spitze. Die Farbe ist gelbgrün und der Bruch körnig. Specif. Gewicht = 2,975. Dufrénoy nennt es *Villarsit*, zu Ehren des Mineralogen Villars. Es besteht aus:

		Sauerstoffgehalt		
Kieselsäure	39,61		= 20,57	4
Talkerde .	47,37	18,37		
Eisenoxydul	3,59	0,69		
Manganoxydul	2,42	0,53	— 19,80	4
Kalk . .	0,53	0,14		
Kali . . .	0,46	0,07		
Wasser .	5,80	—	— 5,14	1

$= 4MS + Aq$, worin ein kleiner Theil von M durch f, mn, C und K ersetzt ist. Man würde es einen Peridot mit Krystallwasser nennen können.

*) Compt. Rend. 1842, 1 Sem. p. 697 und Ann. des Mines 4 S. I, 387.

A. Erdmann *) hat ein neues Mineral aus dem Stift Bergen beschrieben und dasselbe *Monradit* genannt, nach dem verstorbenen Apotheker Monrad, welcher mir dieses Mineral mitgetheilt hatte. Es ist gelb, von einer blassen etwas ins Röthliche sich ziehenden Farbe, derb und mit Glimmerblättern durchsetzt, aber es hat eine bestimmte, krystallinische Textur mit einem deutlichen und einem weniger deutlichen Durchgange, die sich ungefähr mit 130° gegen einander neigen. Es besitzt einen starken Glasglanz und die Oberfläche ist hier und da gestreift. Der Querbruch ist höchst feinkörnig, fast dicht, glanzlos. Die Bruchstücke sind ohne bestimmte Form. Specif. Gewicht = 3,2673. Die Härte ist gleich oder etwas grösser wie die des Feldspaths. Es schmilzt nicht vor dem Löthrohre, gibt aber Wasser ab und wird etwas dunkler. Es löst sich in Borax zu einem eisenfarbigen Glas, welches durch grossen Zusatz beim Erkalten trübe wird. Phosphorsalz löst es mit Zurücklassung eines Kieselskeletts. Mit wenig Soda schmilzt es zu einer trüben grünlichen Perle, mit mehr bildet es eine unschmelzbare Schlacke. Es besteht aus:

Monradit.

Kieselsäure	56,17	Sauerstoffgehalt	=	29,179	8
Talkerde	31,63	12,204 }	—	14,153	4
Eisenoxydul	8,56	1,949 }			
Wasser .	4,04	—	—	3, 59	1

$= 4 \left.\begin{matrix} M \\ f \end{matrix}\right\} S^2 + Aq.$ Wir haben jetzt also nicht weniger, als 4 natürliche Verbindungen von dem Bisilicat der Talkerde, nämlich:

*) Kongl. Vet. Akad. Handl. 1842, p. 103.

Pikrosmin $2MS^2 + Aq.$ *)
Monradit $4MS^2 + Aq.$
Pikrophyll $3MS^2 + 2Aq.$ **)
Aphrodit $4MS^2 + 3Aq.$ ***)

Hier kann noch der Antigorit †) hinzugefügt werden, welcher $2M^2S^3 + Aq$ ist.

Vanadinsaurer Kalk.

Ficinus ††) fand an einer im Handel vorkommenden Pechblende, deren Fundort nicht angegeben war, dunkelgrüne, serpentinähnliche Sahlbänder, die mit Trümmern von einem ziegelrothen, blättrigen, stark glänzenden Mineral durchzogen waren. Dieses Mineral löst sich ohne Farbe und ohne Rückstand in Salpetersäure. Kohlensaures Natron fällt daraus kohlensauren Kalk, und beim Auflösen von Salmiak in der rückständigen Mutterlauge schlägt sich ein weisses Mehl von vanadinsaurem Ammoniak nieder. Von der Einmengung dieses Minerals kann also der Vanadingehalt der Pechblende herrühren (Jahresber. 1843, S. 202).

Ixolyt.

Haidinger †††) hat ein neues Erdharz von Oberhart bei Gloggnitz in Nieder-Oesterreich beschrieben, welches er, wegen der Eigenschaft in einer gewissen Temperatur zähe wie Vogelleim zu werden, *Ixolyt* genannt hat, von Ἰξός, Vogelleim, und λύω, ich löse auf. Es ist hyacinthroth, amorph, füllt Risse in bituminösem Holz und grössere Massen davon haben im Innern leere Blasenhöhlen.

*) Jahresbericht 1828, S. 179.
**) Das. 1841, S. 217.
***) Das. 1842. S. 170.
†) Das. 1842, S. 175.
††) Journ. f. pract. Chem. XXVI. 35.
†††) Pogg. Ann. LVI, 345.

Es liegt häufig, aber bestimmt geschieden, neben einem anderen Erdharze, dem Hartit (Jahresber. 1843, S. 214). Es besitzt einen muschligen Bruch, der an dünneren Stellen in einen erdigen übergeht, und Fettglanz. Sein Pulver ist gelb oder gelbbraun. Es kann zwischen den Fingern zu einem Mehl zerdrückt werden, welches einen aromatischen Geruch besitzt. Es ist weich wie Talkerde und hat 1,008 specif. Gewicht. Erweicht bei + 76° und ist bei + 100° klebend, so dass es sich in Fäden ausziehen lässt. Es löst sich in Aether, die Lösung lässt bei der Verdunstung einen Rückstand, der benzoëähnlich riecht.

Branchit.

Savi *) hat ein anderes Erdharz beschrieben, von einem Braunkohlenlager bei Monte Vaso in Toscana, wo es mit Calcedon und Schwefelkies Spalten-Ausfüllungen im Lignit bildet. Er hat es *Branchit* genannt, Branchi zu Ehren, der dasselbe analysirte. Es ist farblos, durchsichtig, auf dem Bruch uneben, geruchlos und geschmacklos, fettig anzufühlen, schmilzt bei + 75° und wird gelb, erstarrt nicht krystallinisch, und verbrennt in höherer Temperatur ohne Rückstand. Wird durch Reiben elektrisch. Specif. Gewicht = 1,00. Es löst sich in Alkohol und schiesst daraus in feinen Blättern an. Ein Krystall davon war ein rhomboëdrisches Prisma. Vom Scheererit unterscheidet es sich dadurch, dass dieser bei + 45° schmilzt und krystallinisch erstarrt.

Bekannt gewesene Mineralien.

a) *Nicht oxydirte.*

Diamant.

Wöhler **) hat auf Veranlassung von Petz-

*) N. Jahrb. für Mineral., Geogn., Geol., und Petrefactenkunde von Leonhard und Bronn. 1842, S. 459.

**) Ann. d. Ch. und Pharm. XLI, 346.

holdt's Angabe (Jahresbericht 1843, S. 198) 50 Stück sowohl geschliffene als rohe Diamanten unter dem zusammengesetzten Mikroscop untersucht. Sie enthielten fast alle fremde Einmengungen, aber in keinem derselben konnten ähnliche Ueberreste von vegetabilischer Organisation entdeckt werden, wie sie Petzholdt angegeben hat. Einige von diesen Krystallen hatten eine bräunliche, andere eine smaragdgrüne Farbe. Die Farbe war nicht gleichmässig in der Masse verbreitet, sondern sie bildete entweder einzelne Punkte oder Wolken, gleich wie in einer ungleichförmig vertheilten Lösung. Wöhler glaubt jedoch, dass diese Farbe vegetabilischer Natur sei, weil ein solcher grüner Diamant, wenn man ihn glüht, braun, und dadurch anderen braunen Diamanten ganz ähnlich wird. Unter dem Mikroscop zeigte sich das Braune hier und da ganz schwarz. In den ursprünglich braunen Diamanten veränderte sich die Farbe nicht durch Glühen. Fehler in geschliffenen Diamanten bestehen häufig in kohlschwarzen, ganz undurchsichtigen Theilen, welche, wenn sie beim Schleifen blos gelegt werden, herausfallen und eine kleine Grube zurücklassen, so dass man wohl sollte vermuthen können, dass diese schwarzen Körper durch Glühen des Diamants entstanden seien.

Petzholdt *) hat sehr vergrösserte Abbildungen von den, einem vegetabilischen Gewebe ähnelnden fremden Körpern in Diamanten mitgetheilt.

Gold und Platin.

Ueber das Vorkommen des Goldes in Brasi-

*) Journ. f. pract. Chem. XXV, 486.

lien hat Pessis *) Angaben mitgetheilt, und über das Vorkommen des Goldes und Platins in Sibirien und die sie begleitenden Metalle hat G. Rose **) ausführliche und sehr interessante Nachrichten gegeben; aber ich muss in dieser Beziehung auf die Originale verweisen.

Vom Gold hat man am 7. Nov. 1842 bei Miask im Ural ***) eine zusammenhängende Stuffe gefunden, die $84\frac{73}{100}$ schwed. Pfund wog. Sie ist die grösste, welche bis jetzt gefunden worden ist.

In den südlichen Theilen von Borneo, auf der westlichen Seite des Ratoos-Gebirge hat man angefangen, ausser Gold und Diamanten, auch eine Menge von Platin zu finden †).

L. Svanberg hat das relative Verhältniss zwischen Eisen und Platin in den bis jetzt analysirten Platinerzen berechnet, und glaubt zu erkennen, dass sie Verbindungen in bestimmten Proportionen seien. Einige Schwierigkeit kann immer dadurch entstehen, dass Körner von ungleicher Zusammensetzung mit einander gemengt sein können; aber die Resultate der Analysen nähern sich den berechneten so sehr, dass er dadurch das Verhältniss als bestätigt ansieht. Diesemnach würde das Platinerz von

Barbacoas enthalten . . . . . . = $FePt^4$.
Goroblagodat, Choco und Pinto = $FePt^3$.
Nischne Tagilsk . . . . = $FePt^2$.

---

*) Comptes Rend. 1842, 1 Sem. p. 479.

**) Mineral. Geogn. Reise nach dem Ural, dem Altai und dem kaspischen Meere, von G. Rose, II, 580—602.

***) L'Institut. Nr. 472, p. 12.

†) Pogg. Ann. LV, 526.

Schwefelnickel.

Miller *) hat mit vieler Genauigkeit das specif. Gewicht des Schwefelnickels oder des sogenannten Haarkieses ausgemittelt, und dasselbe im Mittel von drei Wägungen = 5,278 gefunden. Breithaupt hatte es zu 5,00 angegeben.

Nickelglanz.

Hörnes **) hat einen Nickelglanz von einem neuen Fundorte: Schladmig in Steiermark untersucht. Er ist krystallisirt; die Krystalle sind entweder Hexaëder oder Combinationen von Hexaëdern mit Octaëdern und mit Pentagonaldodecaëdern. Er ist silberweiss, metallglänzend, läuft etwas an und wird dunkler an der Luft, gibt einen schwarzgrauen Strich, ist spröde, hart zwischen 5,5 und 6. Specif. Gewicht zwischen 6,5981 und 6,8702. Die Krystallstücken hatten 6,72 bis 6,739. Nach einer Analyse von Löwe ist er zusammengesetzt aus

Nickel . .	38,42
Eisen . . .	2,09
Arsenik . .	42,52
Schwefel . .	14,22
Muttergestein	1,87,

und einer Spur Kobalt. Hörnes glaubt, das dies mit der Formel für den Nickelglanz verglichen werden könne; aber dieser ist $= Ni^2S + AsS$ und enthält ausserdem 5 Proc. Eisen und Nickel zu viel und ungefähr 5 Proc. Schwefel zu wenig. Das analytische Resultat gestattet keine wahrscheinliche Berechnung, wenn man nicht gar zu grosse Fehler voraussetzen will. Inzwischen verdient die chemische Zusammensetzung dieses so gut krystallisirten Minerals bestimmter erforscht zu werden.

*) Phil. Mag. XX, 378.

**) Poggend. Ann. LV, 503.

Glocker *) hat den sogenannten Wasserkies von vielen verschiedenen Fundorten studirt, und zieht aus seinen Forschungen das Resultat, dass diese Verbindung chemisch gebundenes Wasser enthalte. Er hat ihn niemals krystallisirt gefunden. Auch diese Frage, scheint einer eigentlich chemischen Untersuchung zu bedürfen. Eine chemische Verbindung von FeS^2 mit Wasser ist nicht wahrscheinlich.

Wasserkies.

Brewster **) hat gefunden, dass der Greenockit, natürliches Ćd (Jahresb. 1842 S. 165), das grösste bekannte Lichtbrechungsvermögen besitzt, so dass er darin den Diamant und das chromsaure Bleioxyd übertrifft. Seine doppelte Refraction ist äusserst gering. Der Refractionsindex ist = 2,5517.

Greenockit.

Petz ***) hat die Tellurerze von Nagyag untersucht.

Tellurerze.

Das *Tellursilber* kommt in zwei Varietäten vor, von denen keine deutlich krystallisirt ist.

	1ste Var. Specif. Gw. = 8,45.	2te Var. Specif. Gw. = 8,83.
Tellur	37,76	34,98
Silber	61,55	46,76
Gold	0,69	18,26

Das *Schrifterz* von Offenbanya bildet dünne, platte Nadeln, dem Anschein nach mit Winkeln von 60° und 120°. Specif. Gewicht = 8,28. Es wurden zwei Varietäten analysirt:

*) Poggend. Ann. LV, 489.
**) Edinb. Phil. Journ. XXX, 196.
***) Poggend. Ann. LVII, 467.

Tellur	59,97	58,81
Gold	26,97	26,47
Silber	11,47	11,31
Blei	0,25	2,75
Antimon	0,58	0,66
Kupfer	0,76	——

Dieses Mineral ist ein Gemenge von AgTe und AuTe[6].

Weisstellur.

Das *Weisstellur* von Nagyag bildet Prismen mit Winkeln der vorhergehenden. Es gibt davon 5 Varietäten, verschieden durch die Farbenüançe durch zinnweiss und silberweiss bis messinggelb. Die Analysen von diesen Varietäten gaben:

	α) Sp.Gw. = 8,27.	β) Sp.Gw. = 7,99.	γ) Sp.Gw. = 8,33,	δ) gelb.	ε) gelb.
Tellur	55,39	48,40	57,52	44,54	49,96
Gold	24,89	25,14	27,10	25,31	29,62
Silber	14,68	10,69	7,47	10,40	2,78
Blei	2,54	2.85	8,16	11,21	13,82
Antimon	2,50	8,42	5,75	8,54	3,82.

Dieses Mineral wird also von Gemengen von Telluraten und Stibiaten des Goldes, Silbers und Bley's in variirenden Verhältnissen ausgemacht.

Gediegen Tellur. Davon wurden zwei Proben untersucht. Die eine derselben enthielt eine Spur von Gold, Eisen und Schwefel. Die andere enthielt 2,785 Proc. Gold, mit einer Spur von Eisen und Schwefel.

Blätter-Tellur hat 7,22 specif. Gewicht und ist ebenfalls ein gemengtes Mineral, enthaltend die vorhergehenden Körper, aber häufig ganz ohne Silber.

Tellurige Säure wurde in Drusenhöhlen in dem, gediegenes Tellur führenden Quarz gefunden, und bildete kleine Kugeln von weissgelber ins Graue fallender Farbe und feinfasriger Textur. Sie ist vorher nicht bemerkt worden.

Quecksilberhaltiges Fahlerz.

Scheidthauer *) hat unter H. Rose's Leitung ein quecksilberhaltiges Fahlerz von Kotterback, in der Nachbarschaft von Iglo in Ungarn, untersucht. Es war derb und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Antimon . .	18,48	nimmt auf Schwefel =	6,915
Arsenik . . .	3,98		2,555
Eisen . . .	4,90		2,906
Zink	1,01		0,503
Kupfer . .	35,90		9,126
Quecksilber	7,52		1,180
			23,185
Schwefel	23,34		
Silber und Blei	Spur		
Sand u. Quarzkörner	2,73		
	97,86		

Die relativen Verhältnisse zwischen dem Schwefel in den Sulfiden und dem Schwefel in den Basen gestatten keine Zusammenpaarung der Bestandtheile, die eine einzige Verbindung ausweisen würde, sondern das derbe Mineral ist wahrscheinlich gemengt aus 2 oder mehreren Schwefeldoppelsalzen.

b. *Oxydirte.* Silicate. Magnesit.

Dufrénoy **) hat ein Talkerdesilicat von Chenevières bei Champigny (Seine und Oise) untersucht, welches dem Thon so ähnlich ist, dass die Einwohner vergebliche Versuche anstellten, um Tiegel daraus zu verfertigen. Er bildet ein Lager von 0m,38 Mächtigkeit, ist grauweiss, spröde, haftet an der Zunge und färbt ab wie Kreide. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

*) Poggend. Ann. LVII, 161.

**) Ann. des Mines, 4 Sec. I, 393.

Kieselsäure	54,16	Sauerstoffgehalt	= 28,19	3
Talkerde	23,66		9,19	1
Wasser	16,91		17,77	2
Sand	1,33			

$MS^3 + Aq$. Es kann daher vollkommen als pulverförmiger Meerschaum betrachtet werden.

Sillimanit. Connel *) hat den Sillimanit (Jahresb. 1838, S. 218) einer neuen Analyse unterworfen und ihn zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	36,75
Thonerde	58,95
Eisenoxyd	0,99
	96,68.

Er enthielt keine Spur von Zirkonerde.

Disthen. Rosales **) hat unter Rose's Leitung den Disthen vom St. Gotthard analysirt. Er wurde durch Weissglühen mit kohlensaurer Baryterde aufgeschlossen, wodurch er sich vollkommen zersetzte. Er besteht aus:

Kieselsäure	36,67	Sauerstoffgehalt	= 19,05	2
Thonerde	63,11		29,47	3
Eisenoxyd	1,19		0,36	
	100,97			

Er ist also $= A^3 S^2$. Ein Blick auf das vorhergehende zeigt, dass er dieselbe Zusammensetzung hat, und dass er ist, wofür man ihn von Anfang an hielt, d. h. ein Disthen. — Arfvedson ***) fand bei seiner Analyse die Formel für den Disthen $= A^2 S$; aber seine Analysen stimmen mit dem vorhergehenden Resultat gut über-

*) Ed. Phil. Journ. XXXI, 232.

**) Poggend. Ann. LVII, 160.

***) K. Vet. Akad. Handl. p. 147.

ein. Er erhielt nämlich aus dem Disthen vom St. Gotthard

Kieselsäure	36,9	Sauerstoffgehalt	= 20,188	2
Thonerde	64,7		30,215	3,

also ganz dieselben relativen Zahlen. Aber die Kieselsäure war damals noch nicht analysirt worden und man nahm vermuthungsweise darin 3 Atome Sauerstoff weniger an, als sie enthält, wodurch seine Berechnung fehlerhaft wurde.

Diese Zusammensetzungsformel fällt im Uebrigen auch mit der für den Andalusit zusammen.

L. Svanberg hat den Andalusit von Fahlun analysirt und ihn zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	37,65	Sauersoffgehalt	= 19,560
Thonerde	59,87	22,966 }	= 28,540
Eisenoxyd	1,87	0,574 }	
Kalkerde	0,58		= 0,163
Talkerde	0,38		0,148,

was also auch mit A^3S^2 übereinstimmt.

Marcelin.

Damour *) hat ein krystallisirtes, manganhaltiges Mineral von St. Marcel in Piemont analysirt. Dasselbe war lange bekannt aber noch nicht benannt worden, weshalb er es *Marceline* nennt. Es ist früher von mir und von Berthier analysirt worden. Aus den variirenden Resultaten, welche er erhielt, und welche auch nicht mit den früher gemachten Analysen übereinstimmen, zieht er den Schluss, dass dieses Mineral aus Manganoxydulsilicat bestehe, gemengt mit Manganoxyd ($\ddot{M}n$) und mit Eisenoxyd, und diese Vermuthung ist sehr wahrscheinlich.

*) Ann. des Mines, 4me Ser. I, 400.

Collyrit. **Anthon** *) hat einen Collyrit analysirt, welcher im Alaunschiefer liegt, und welcher ein sehr wasserhaltiges Thonerdesilicat ist von weisser Farbe. Er zerfällt in Wasser mit knisterndem Geräusch. Specif. Gew. = 1,383. Trocken hat er so vielen Zusammenhang, dass er mit muschligem, fein erdigem Bruch zerbricht. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	24,2
Thonerde	34,5
Wasser	41,3
	100,0

$= A^4 S^3 + 9 Aq$. Von diesem Wasser gehen 6 Atome bei gelindem Glühen weg, aber die übrigen 3 erst in stärkerer Hitze. Dies dürfte jedoch mehr die Folge einer nicht hinreichend lange fortgesetzten, niedrigeren Hitze gewesen sein.

Steatit. **Hochstetter** **) hat den Steatit von Snarum in Norwegen analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	32,03	Sauerstoffgehalt = 16,63
Talkerde	37,52	14,52
Thonerde	12,52	5,85
Eisenoxyd	4,48	1,37
Wasser	16,19	14,39.
	102,74	

2,74 Procent Ueberschuss machen hier alle Rechnung unsicher. **Hochstetter** gibt die Formel $= AS^2 M Aq$. Es ist den Principien der Wissenschaft zuwider, die schwächere Base mit der stärksten Säure verbunden anzunehmen, und es wäre

*) Buchn. Rep. XXV, 330.

**) Journ. f. pr. Chem. XXVII, 377.

mehr Grund vorhanden gewesen, ihn als $MS^2 + MA + 2Aq$. zu betrachten. Aber wenn das Eisenoxyd darin als Oxydul vorhanden gewesen ist, wie der Ueberschuss in der Analyse auszuweisen scheint, so verändert sich das Verhältniss wesentlich.

Hydrotalkit.

Auf dem Steatit wurde als Ueberzug ein weisses blättriges Mineral gefunden, welches das Ansehen von blättrigem Talk hatte, und in welchem keine Kieselerde enthalten war. Es bestand aus:

Talkerde	36,30	Sauerstoffgehalt =	14,15	2
Thonerde	12,00 }		7,27	1
Eisenoxyd	6,90 }			
Kohlensäure	10,54		7,62	1
Wasser	32,66		28,31	4
Muttergestein	1,20			
	99,66.			

Hochstetter gibt die Formel $= 3\text{Mg}^2\dot{\text{C}} + 2\dot{\text{M}}\text{g}^5 \ddot{\text{A}}\text{l} + 24\dot{\text{H}}$. Es ist wohl wenig wahrscheinlich, dass dies eine einzige Verbindung gewesen ist.

Pleonast.

Abich*) hat eine Analyse des Pleonast's von demselben Fundort mitgetheilt. Er besteht aus:

Thonerde	62,84	Sauerstoffgehalt =	29,36 }	31,24
Eisenoxyd	6,15		1,86 }	
Eisenoxydul	3,87		0,88 }	10,50
Talkerde	24,87		9,62 }	
Kieselsäure	1,83			

$= \left.\begin{matrix} M \\ F \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} A^3 \\ F^3 \end{matrix}\right.$, und das Verhältniss zwischen Eisenoxyd und Eisenoxydul ist dasselbe, wie in dem oben S. 197 erwähnten schwefelsauren Salze.

Chrysoberyll.

v. Awdejew**) hat den Chrysoberyll so wohl

*) K. Vet. Akad. Handl. 1842. p. 6.

**) Poggend. Ann. LVI, 118.

$+3AS^2$; in dem ersten ist $r = 0{,}9\,K$, $8{,}7\,N$ und $3{,}3\,C$, und in dem letzten $= 7{,}5\,K$, $3{,}1\,N$ und $3{,}4\,C$.

Der Rapakivi von Abborrforss in Finland ist $2rS^3 + 5AS^2$, $r = 10{,}2\,K$, $3{,}0\,N$ und $4{,}2\,C$.

Hierdurch hat Svanberg ein ganz neues Feld der geologisch-mineralogischen Forschung geöffnet, welches sowohl für die Geologie als auch für die eigentliche Mineralogie von unberechenbarer Wichtigkeit werden kann. Diese Resultate, gleichwie die, welche ich im Vorhergehenden mittheilte, wurden bei der Versammlung der skandinavischen Naturforscher zu Stockholm im verwichenen Sommer vorgetragen. Sie gehören zu einer gröseren analytisch-chemischen Arbeit, die einen Theil der geologischen Untersuchungen über Schwedens Urgebirgsfeld ausmachen wird, welche auf Kosten der Bruks-Societät unternommen werden.

Anorthit. Forchhammer hat den Anorthit in grossen und wohl ausgebildeten Krystallen in einer Tuffmasse gefunden, die zu Selfjall bei Lamba, unter Kaldadal auf Husafjell auf Island vorkommt. So wohl die Zusammensetzung als auch die Krystallform stimmten völlig mit dem Anorthit vom Vesuv überein, welcher hier als eine Seltenheit gefunden wird.

Faujasit. Damour*) hat unter dem Namen *Faujasit* einen Zeolith beschrieben, der in Drusenhöhlen eines Mandelsteins vom Kaiserstuhl vorkommt. Er ist in Quadratoctaëdern angeschossen, deren Höhe sich zur Seite der Base verhält $= 4:3$. Er ist farblos, durchsichtig, von starkem Glanz, fast Diamantglanz. Specif. Gew. $= 1{,}923$. Ist spröde

*) Ann. des Mines, 4mo Ser. I, 395.

mit glasigem, unebenen Bruch. Ritzt kaum Glas. Gibt beim Erhitzen viel Wasser, verliert aber nicht seine Durchsichtigkeit. Schmilzt vor dem Löthrohre zu einem weissen, blasigen Email. Gibt mit einer kleinen Quantität Soda ein klares Glas. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

			Sauerstoffgehalt		
Kieselsäure	49,36		=	25,64	10
Thonerde	16,77		—	7,83	3
Kalk . .	5,00	1,40	—	2,51	1
Natron .	4,34	1,11			
Wasser .	22,49		—	19,97	8,

$= \left.\begin{matrix}C\\N\end{matrix}\right\} S^4 + 3AS^2 + 8Aq.$

L. Svanberg hat einen Labrador analysirt, welcher bei Russgården im St. Tuna Kirchspiel in Dalarna in einer Hornblende-Gebirgsart vorkommt, in welcher er Körner von der Grösse einer Erbse bis zu einer Haselnuss bildet. Er besteht aus: Labrador.

			Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure .	52,148		= 23,096	6
Thonerde .	26,820	12,530	12,924	3
Eisenoxyd .	6,285	0,394		
Kalkerde .	9,145	2,569	14,443	1
Talkerde .	1,020	0,384		
Kali . . .	1,788	0,303		
Natron . .	4,639	1,187		
Glühverlust	1,754			

dies gibt, wenn r die alkalischen Basen bedeutet, die Formel $= rS^3 + 3AS$.

Hochstetter*) hat einen Pyroxén von Pico, einer der azorischen Inseln, analysirt. Er bildete schöne hemitropische Krystalle von 3,174 specif. Gewicht, was jedoch bei verschiedenen Individuen variirte. Er bestand aus: Pyroxén.

*) Journ. f. pr. Chem. XXVII, 375.

Kieselsäure	50,40
Eisenoxydul	22,00
Kalkerde .	21,10
Talkerde .	2,40
Thonerde .	2,99
Glühverlust	0,30.

Er gehört also, gleichwie der Hedenbergit, zu denen, worin die Talkerde fast ganz durch Eisenoxydul ersetzt ist.

Asbest. Heintze*) hat unter H. Rose's Leitung ein asbestartiges Mineral analysirt, welches in grobkörnigen Stücken von 4 bis 5 Zoll Durchmesser vorkommt, die excentrisch fasrig sind und eine grünlich weisse Farbe besitzen. Sie kommen in Serpentin bei den Tchussowajas-Quellen im Ural vor. Die Analyse gab:

Kieselsäure	59,23	Sauerstoffgehalt =	30,77
Talkerde .	31,02	—	12,01
Eisenoxydul	8,27	—	1,88.
Thonerde .	0,19		
Glühverlust	1,31.		

Heintze gibt dafür die Formel $fS^3 + 6MS^2$, unrichtig sowohl darin, dass die schwächere Base als höher durch die Säure gesättigt angesehen wird, als die stärkere, als auch darin dass sie nicht durch die Zahlen gerechtfertigt wird. Dagegen passt die Formel $MS^3 + 2\frac{M}{f}S^2$ recht gut, wenn eine solche Verbindung existirt; aber wahrscheinlich ist das Mineral ein Gemenge von einem Bisilicat mit dem Serpentin, in welchem es vorkommt.

---

*) Poggend. Ann. LVII, 168.

L. Svanberg hat bei Brunhult in Tunaberg Kirchspiel in Södermanland ein Mineral gefunden, welches alle Charaktere des von Nordenskiöld entdeckten Pyrargillits besitzt. Bei einer Analyse desselben, welche jedoch nicht mit der Genauigkeit ausgeführt wurde, dass die Zahlenresultate angeführt zu werden verdienen, zeigte es sich auch in der Zusammensetzung damit übereinstimmend, aber mit dem Unterschied, dass es nur 11 Proc. Wasser enthielt, während der Pyrargillit 15½ Proc. enthält.

Pyrargillit.

Rosales *) hat unter H. Rose's Leitung einen Lithionglimmer von Juschakowa, bei Mursinsk im Ural, analysirt. Derselbe ist von G. Rose in seiner Reise nach dem Ural etc. I, 457 beschrieben worden, und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Glimmerarten.

Kieselsäure	48,92
Thonerde .	20,80
Manganoxyd	4,30
Kalkerde .	0,11
Kali . . .	10,96
Lithion . .	2,77
Natron . .	2,23
Fluor . .	10,44
Chlor . .	1,31
	101,84

In dieser Analyse ist der grössere Gehalt an Fluor sehr merkwürdig, Derselbe reicht hin, alle die alkalischen Basen zu sättigen, deren Sauerstoff also die analytischen Zahlen mit einem Ueberschuss belastet, welcher den wirklichen Verlust versteckt. Dagegen reicht die Kieselsäure ge-

*) Poggend. Ann. LVII, 157.

rade hin, um mit der Thonerde und dem Manganoxyd ein Bisilicat zu bilden, so dass, wenn R die zusammengesetzten Radicale der Alkalien bedeutet, und $\overline{R}$ Aluminium und Mangan, die Formel $= R\overline{F}l + \ddot{\overline{R}}\ddot{S}i^2$ wird.

Meitzendorff*) hat unter Leitung desselben Chemikers eine Glimmerart von Jefferson County, New-York, in den vereinigten Staaten, analysirt. Er ist dem einaxigen Glimmer ähnlich, hat aber zwei Axen, und bildet sechsseitige, braune Tafeln, deren einzelne Blätter wasserklar sind. Er schmilzt leicht vor dem Löthrohre zu einem weissen Email und ertheilt der Flamme einen röthlichen Schein.

Die Mittelzahlen der Analysen sind:

Kieselsäure	41,30
Thonerde .	15,35
Eisenoxyd .	1,77
Talkerde .	28,79
Kali . . .	9,70
Natron . . .	0,65
Fluor . .	3,30
Glühverlust	0,28
	101,14.

Daraus wird mit vieler Wahrscheinlichkeit die Formel $= K\overline{F}l + 9\,MS + 6\,\dot{A}S$ berechnet.

Schafhäutl*) hat einen chromhaltigen Glimmer von Schwarzenstein in Tyrol analysirt und ihm den Namen *Fuchsit* gegeben. Ich bemerke dabei, dass es die Mineralogie mit neuen Namen überhäufen würde, wenn man einer jeden ungleich zusammengesetzten Glimmerart einen besonderen

*) Poggend. Ann. LVII, 159.

**) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIV, 40.

Namen geben wollte. Das specif. Gewicht des Glimmers war = 2,86, und seine Analyse gab:

Kieselsäure	47,950
Thonerde	34,450
Eisenoxyd	1,800
Chromoxyd	3,950
Talkerde	0,715
Kali	10,750
Natron	0,370
Calcium	0,420
Fluor	0,355
	100,470.

Die Arbeit ist nicht ohne Anspruch ausgeführt, und die Lehrbücher bekommen darin ihre Hiebe wegen ihrer schlechten Methoden, was jedoch beweist, dass der Verfasser noch nicht hinreichende Uebung in dieser Art von Untersuchungen erlangt hat.

Eine von seinen Bemerkungen dürfte jedoch Aufmerksamkeit verdienen, dass man nämlich zur Abscheidung der Thonerde vom Chromoxyd mit Kali die Kaliflüssigkeit so weit abdunsten müsse, dass sie beim Erkalten fast erstarrt, um das Chromoxyd von Thonerde und wiederum diese von jenem frei zu erhalten, was sich jedoch nicht so vollständig ausführen lässt, dass nicht die Thonerde eine schwache Farbe davon hätte. Die beste Scheidungsmethode dürfte inzwischen immer noch die älteste bleiben, nach welcher man das Gemenge mit kohlensaurem Natron und ein wenig Salpeter glüht, die filtrirte Auflösung der geglüheten Masse mit reiner Salpetersäure neutralisirt, durch salpetersaures Quecksilberoxydul daraus chromsaures Quecksilberoxydul fällt, und hierauf die Thonerde mit Ammoniak niederschlägt, aus der dann

die mitfolgende Quecksilberverbindung durch Glühen weggeht.

Rodochrom. Vor mehreren Jahren brachte Fiedler ein dunkelgrünes, serpentinartiges, chromhaltiges Mineral aus Sibirien mit, und nannte dasselbe *Rodochrom*. Dieses Mineral ist von G. Rose*) genauer beschrieben worden. Es kommt im Ural, zwischen Kyschtimsk und Syssersk, theils in losen Steinen und theils im anstehenden Serpentin eingewachsen vor. Es ist derb, zuweilen feinschuppig körnig, schwarzgrün, in dünnen Splittern pfirsichblüthroth, und gibt ein rothweisses Pulver. Auf dem körnigen Bruch hat es Perlmutterglanz, auf dem dichten Bruch ist es schwach schimmernd, stark durchscheinend an den Kanten. Es ritzt Kalkspath, hat 2,668 specif. Gewicht, wird beim starken Erhitzen grauweiss und gibt Wasser aus, schmilzt schwierig an dünnen Kanten zu einem gelben Email, löst sich in Borax und in Phosphorsalz zu einem chromgrünen Glas und gibt mit dem letzteren kein Kieselskelett. Mit Soda schmilzt es zu einer gelblichen, undurchsichtigen Masse. Sein Pulver wird beim Erhitzen mit Kobaltsolution blau. Rose vergleicht es mit Serpentin, von dem es sich hauptsächlich nur durch den Chromgehalt unterscheidet. Die blaue Farbe mit Kobalt scheint jedoch mehr Thonerde darin auszuweisen, als mit einer Serpentinart vereinbar sein würde, so wie auch die Schmelzbarkeit mit Soda von dem abzuweichen scheint, was mit einem Serpentin stattfinden müsste.

Uwarowit. Im Jahresberichte 1834, S. 156, wurde eines

*) Reise nach dem Ural etc. von G. Rose II, 157.

grünen, dem Granat ähnlichen Minerals von Bisersk im Permschen Gouvernement in Sibirien erwähnt, welches *Uwarowit* genannt worden ist. Dieses Mineral ist von A. Erdmann*) genauer beschrieben und analysirt worden. Es ist in Rhomboidal-Dodekaëdern angeschossen und sitzt auf Chromeisen. Die Krystallflächen haben starken, die Bruchflächen schwächeren Glasglanz. Es ist spröde, hat eine schöne hell chromgrüne Farbe, und ist an den Kanten durchscheinend. Zuweilen ist das Mineral derb, und dann hat es keinen Glanz. Das Pulver ist heller grün. Specif. Gewicht = 3,5145.

Vor dem Löthrohre sintert es in dünnen Kanten zu einer dunkelgrünen Schlacke zusammen, ohne nachher im strengsten Feuer weiter zu schmelzen. Phosphorsalz löst es schwierig auf zu einem chromgrünen Glas, welches in der inneren Flamme undurchsichtig und dunkelgrün wird. Es setzt kein Kieselskelett ab. Von Borax wird es ebenfalls schwierig zu einem grünen Glas aufgelöst, und auf der Kohle wird es durch Zusatz von Zinn opak. Mit Soda bildet es eine schwierig schmelzbare gelbgrüne Schlacke. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

		Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	36,93		= 19,184
Thonerde	5,68	2,652	
Eisenoxyd	1,96	0,599	= 9,777
Chromoxyd	21,84	6,526	
Kalkerde	31,63	8,988	= 9,583
Talkerde	1,54	0,595	
Kupferoxyd	Spur		
	99,58		

*) K. Vet. Akad. Handl. 1842, p. 103.

Es ist also, wenn man die Substitutionen bei Seite setzt, $= CS + Cr S$, oder ein Kalkgranat, in welchem die Thonerde durch Chromoxyd ersetzt wird.

Dasselbe Mineral ist von Komonen *) analysirt und zusammengesetzt gefunden worden aus:

Kieselsäure	37,17
Thonerde	5,88
Chromoxyd	22,54
Eisenoxydul	2,44
Kalkerde .	30,24
Talkerde .	1,10
Wasser (?)	1,01
	100,42,

aber Komonen hat die Zusammensetzungsart des Minerals nicht eingesehen, sondern hat dafür eine wunderlige Formel aufgestellt, die ich hier nicht anführe.

Pyrop. Apjohn **) gibt an, dass er in dem Pyrop 3 Procent Yttererde gefunden habe. Seine Scheidungsmethode derselben ist folgende: Das Mineral wird durch Glühen mit kohlensaurem Alkali zersetzt und die Kieselsäure auf die gewöhnliche Weise abgeschieden. Die saure Lösung wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Kali behandelt, das Ungelöste in wenig Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit Weinsäure versetzt, das Eisen daraus durch Schwefelwasserstoff gefällt, die filtrirte Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand geglüht, wobei die Yttererde zurückbleibt. Die geglühete weisse Erde ist leicht löslich in Säuren, unlöslich in Kali, gibt kein

*) Verhandl. d. K. Russ. Mineral. Gesellschaft, a. d. J. 1842.

**) Phil. Mag. XIX, 594.

schwer lösliches Doppelsalz mit schwefelsaurem Kali und wird durch Cyaneisenkalium gefällt.

Scheerer*) hat den Gadolinit von Hitterön analysirt und zusammengesetzt gefunden aus: Gadolinit.

Kieselsäure	25,59
Beryllerde	10,18
Yttererde .	44,96
Lanthanoxyd	6,93
Eisenoxydul	12,13
Kalkerde .	0,23
	99,42.

Seine Scheidungsmethode der Yttererde von Beryllerde, wozu Kalihydrat ein unzuverlässiges Mittel ist, besteht darin, dass er das Mineral in Königswasser auflöst, die Lösung bis fast zur Trockne verdunstet, aber nicht völlig, die Kieselsäure abscheidet, Ammoniak zusetzt, bis die Lösung dunkelgelb geworden ist (aber nicht so, dass sie sich ins Rothe zieht), dann essigsaures Ammoniak in hinreichender Menge hinzufügt, und die Yttererde mit der kleinen Menge Kalkerde durch oxalsaures Kali in Gestalt von $\dot{K}\ddot{C} + \dot{Y}\ddot{C}$ niederschlägt.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und dieses in einem solchen Ueberschuss hinzugesetzt, dass dadurch nicht allein die Beryllerde, sondern auch ein wenig von dem Eisenoxyd wieder aufgelöst wird. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird das Eisen mit ein wenig Hydrothion-Ammoniak gefällt, die wieder fil-

*) Poggend. Ann. LVI, 479.

trirte Lösung mit Salzsäure übersättigt, filtrirt, und die Beryllerde daraus mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen. Es ist zu bemerken, dass sich die Beryllerde nachher vollkommen löslich in kaustischem Kali zeigen muss.

Orthit. Ausser dem Gadolinit kommt bei Hitterön ein Orthit vor, der 3,50 specif. Gewicht hat und zusammengesetzt gefunden wurde aus:

Kieselsäure	32,77
Thonerde	14,32
Eisenoxydul	14,76
Manganoxydul	1,12
Ceroxydul .	17,70
Lanthanoxyd	2,31
Yttererde .	0,35
Kalkerde .	11,18
Talkerde .	0,50
Kali . . .	0,76
Wasser . .	2,51
	98,28.

Er zeigt nicht das gewöhnliche Feuerphaenomen beim Erhitzen, was nach Scheerer's Vermuthung dem Kaligehalte zugeschrieben werden könnte. Aber dieses Phänomen zeigt sich auch nicht bei den Fahlun-Orthiten, in welchen kein Kali gefunden worden ist.

Mikrolit. Im Jahresberichte 1836, S. 206, erwähnte ich eines Minerals, welches sparsam mit Tantalit zu Chesterfield in Nord-Amerika vorkommt, und welches *Mikrolit* genannt worden ist. Dieses Mineral ist Gegenstand von 2 Untersuchungen *) gewesen, welche zwar keine richtige Analyse davon

*) Sillim. Amer. Journ. XLIV, 33 und 116.

mittheilen, die aber darzulegen scheinen, dass es gelber Yttrotantalit ist.

Boracit und Topas.

Ueber die elektrischen Phänomene des Topases und Boracits durch Erhitzung und über die ungleichmässige Vertheilung der Polarität darin sind sehr interressante Versuche von Hankel *) mitgetheilt worden. Aber da die Darstellung dieser Versuche theils Abbildungen nöthig macht, theils mehr in die eigentliche Lehre von der Elektricität gehört, als in die Mineralogie, so muss ich auf seine Abhandlung verweisen.

Steinkohlen.

Ich führte im Jahresberichte 1840, S. 312, Versuche über Steinkohlen von Fünfkirchen in Ungarn an, welche eine Verschiedenheit derselben von anderen Steinkohlen auszuweisen scheinen, und dass Buchner der Aelt. ähnliche in Bayern gefunden habe.

Eine spätere Untersuchung von Buchner **) hat gezeigt, dass die bayerischen Steinkohlen, von Murnau in Oberbayern, in einem noch höheren Grade, wie die von Fünfkirchen, die Eigenschaft besitzen, sich nach dem Erhitzen mit concentrirtem kaustischen Kali zu einer in Wasser löslichen Kaliverbindung von fast schwarzer Farbe aufzulösen und bei der Auflösung höchstens 18 Proc. Unlösliches zurückzulassen, während dieses Unlösliche von den von Fünfkirchen 43 bis 45 Proc. beträgt, und die Lösung von diesen nur dunkelgelb ist. Diese Eigenschaft mangelt gewöhnlichen Steinkohlen ganz, und sie

---

*) Poggend. Ann. LV, 37 und 58.

**) Buchn. Repert. Z. R. XXVIII, 342.

scheint eine nicht so weit fortgeschrittene Verwandlung der ursprünglichen Masse auszuweisen.

Meteorsteine. **Shepard** *) hat es durch einige Versuche wahrscheinlich zu machen gesucht, dass der Chloreisengehalt, welchen man in Meteoreisen-Massen aus Amerika zu finden geglaubt hat, und welcher sich durch allmälig stattfindendes Zerfliessen auf der Oberfläche zeigt, so dass das Meteoreisen durch eine Lösung von Eisenchlorid feucht wird, nicht von einem ursprünglichen Chlorgehalt in den Meteoriten herrühre, sondern dass er die Folge einer Veränderung sei, die sie durch den Einfluss von Kochsalz während der Zeit erlitten hätten, wo sie in oder auf der Erde lagen. Er hat nämlich gefunden, dass auf diese Weise lange Zeit in der Erde gelegenes Gusseisen auch diese Eigenschaft annimmt.

Absatz aus vulkanischen Quellen. **Hochstetter** **) hat einen Tuff untersucht, der sich durch Absetzen aus dem Wasser einer vulkanischen Quelle auf der Azoren-Insel Flores gebildet hatte, und ihn zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	67,6
Eisenoxyd	21,0
Thonerde	10,2
Kalkerde	1,0
	99,8,

$= \left.\begin{matrix} A \\ F \end{matrix}\right\} S^3$. Der Wassergehalt wurde nicht bestimmt.

*) Sillim Amer. Journ. XLIV, 359.
**) Journ. f. pract. Chem. XXV, 365.

Sumpferz. Hermann *) hat ein Sumpferz von Nischne-Nowogorod untersucht, welches bestand aus:

Eisenoxyd .	30,57
Phosphorsäure	2,93
Quellsäure .	1,08
Manganoxyd	1,55
Wasser . .	13,81
Sand . . .	50,28.

Aus dieser Zusammensetzung hat er den Beweis ableiten wollen, dass ein Eisenoxydhydrat $\ddot{F}e\dot{H}^5$ existire, was jedoch nicht eher angenommen werden kann, als bis dasselbe für sich dargestellt worden ist.

Sumpferz von Ivans. Das vorgebliche meteorische Sumpferz von Ivan (Jahresb. 1843., S. 217), ist von Redtenbacher **) analysirt worden, welcher darin, nach Abzug von mehr als der halben Gewichtsmenge gewöhnlichen Sandes, fand:

Eisenoxyd	42,28	Sauerstoffgehalt = 12,9	3
Manganoxyd	32,77	9,9	2
Thonerde	10,30	4,8	1
Wasser	14,66	13,0	3,

$= Al^2 Aq + 2Mn^2 Aq + F^2 Aq$. Die Verbindung ist merkwürdig, sowohl wegen der Abwesenheit von Phosphorsäure, als auch wegen des grossen Gehalts an Manganoxyd.

Künstliche Mineralien. Puzzuolana. Bekanntlich gräbt man bei Puzzuoli ein erdiges Mineral aus, welches Puzzuolana genannt und zu Wasser-Mörtel angewendet wird, der

---

*) Journ. f. pract. Chem. XXVII. 53.

**) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI, 308.

mit Kalkhydrat unter Wasser zu einem Stein erhärtet. Vicat*) hat gefunden, dass dasselbe nichts anderes ist als reiner Thon, der durch vulkanische Mitwirkung des grösseren Theils seines chemich gebundenen Wassers beraubt worden ist, und dass man einen jeden Thon, je reiner desto besser, in Puzzuolana verwandeln kann, wenn man ihn einige Minuten lang ein wenig über Braunroth erhitzt, so dass er 8 oder 9 Zehntel von dem Wasser verliert, was er enthält. Ein solcher künstlicher Puzzuolana gibt, wenn man ihn mit einem richtigen Verhältniss fetten Kalk mengt, einen Wasser-Mörtel, dessen Festigkeit doppelt so gross ist, wie die von dem aus dem besten natürlichen verfertigten.

Uebergiesst und kocht man den natürlichen Puzzuolana oder den künstlichen mit Salzsäure so scheidet sich keine Kieselsäure daraus ab; aber wird das Pulver von dem erhärteten Wasser-Mörtel, nachdem er 3 Monate lang unter Wasser gewesen ist, mit siedender Salzsäure übergossen, so gelatinirt er nach einigen Minuten. Hier hat sich also in Folge der Einwirkung des Kalks ein Doppelsilicat von Kalkerde und Thonerde, ein künstlicher Zeolith, gebildet, welches dem Wasser-Mörtel seine Festigkeit gibt.

Krystallisirte Schlacke aus einem Kalkofen.

In einem Kalkofen zu Tanndorff bei Culmbach, wo man Liaskalk mit Torf brennt, bildet sich häufig eine beschwerlich werdende Menge von einer krystallisirten Schlacke, die von Reinsch**) beschrieben und analysirt worden ist. Sie schiesst

*) Journ. f. pract. Chem. XXVI, 418.

**) Das. XXV, 110.

in dunkelgraugrünen, sternförmig gruppirten Prismen an, die, je nach dem ungleichen Eisengehalte 2,856 bis 3,111 specif. Gewicht haben. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	46,0	Sauerstoffg. =	23,89
Kalkerde	22,5		6,30
Talkerde	7,5		2,58
Eisen- u. Manganoxydul	8,0		1,82
Thonerde	14,0		6,53.
	98,0		

Sie ist also wie ein thonerdehaltiger Pyroxen zusammengesetzt. Reinsch hat sie Fornacit genannt und gibt dafür die Formel $CS^2 + \left.\begin{matrix} M \\ F \\ mn \end{matrix}\right\} S + AS.$

Krystallisirtes Antimonblei.

Kersten *) hat ein krystallisirtes Hüttenproduct beschrieben, welches beim Aufbrechen der Sohle in einem Bleiofen auf der Muldner Hütte in nadelförmigen, bleigrauen, geschmeidigen Krystallen gefunden wurde, 9,21 specif. Gewicht hatte und zusammengesetzt war aus:

Blei	90,10
Antimon	6,48
Kupfer	1,50
Zink	1,42
Silber	0,24
	99,74

mit Spuren von Arsenik, Schwefel und Nickel.

Aventurin.

Zu Murano bei Venedig verfertigte man ehedem einen bräunlichen Glasfluss, welcher glänzende

*) Poggend. Ann. LV, 118.

gelbe Schuppen einschliesst, die sich unter dem Mikroscope als dünne regulär drei oder sechsseitige, völlig undurchsichtige Metallschuppen darstellen; die Art seiner Gewinnung ist ganz unbekannt. Wöhler *) hat diesen Fluss von Schnedermann analysiren lassen, der ihn zusammengesetzt fand aus:

Kieselsäure mit einer Spur Zinnoxyd	65,2
Phosphorsäure	1,5
Kupferoxyd	3,0
Eisenoxyd	6,5
Kalkerde	8,0
Talkerde	4,5
Natron	8,2
Kali	2,1
	99,0,

mit Spuren von Thonerde und Eisenoxyd. — Da das metallische Kupfer, welches durch schweflige Säure oder phosphorige Säure aus der Lösung eines Kupferoxydsalzes reducirt wird, genau dieselben schimmernden Octaëder bildet, welche unter dem Mikroscope 3 oder 6seitige Tafeln darstellen, so schliesst Wöhler daraus, dass die Krystalle in dem Aventurin-Flusse Kupfer (vielleicht zinnhaltiges) seien, welches sich durch einen reducirenden Einfluss während des Schmelzens des Glases ausgeschieden habe.

Ultramarin. Der blaufärbende Körper in dem Lapis Lazuli, worüber ich im vorigen Jahresberichte, S. 208,

*) Göttinger gelehrt. Anz. 10. Nov. 1842. S. 1785.

Elsner's Versuche anführte, wird nach Tirmon *) sieben auf folgende Weise bereitet.

Man schmilzt 1075 Theile krystallisirten, kohlensauren Natrons in seinem Krystallwasser, und rührt 5 Theile feingeriebenen Auripigments ($\overset{'''}{As}$) hinein. Wenn dieses grösstentheils aufgelöst ist, wird Thonerde zugesetzt, die aus Alaun durch kohlensaures Natron gefällt und ein Mal gewaschen worden ist, und von der die feuchte Masse 7 Theile trockne Erde enthält; darauf rührt man 100 Th. reinen, weissen und gebeutelten Thons ein, der vorher mit 221 Th. Schwefelblumen genau gemengt worden ist. Das Gemenge wird in einen bedeckten Tiegel geschüttet, den man anfangs gelinde erhitzt, um Wasser auszutreiben, und darauf bis zum Rothglühen, aber nicht so stark, dass die Masse in Fluss kommt. Sie backt dann nur zusammen. Nach dem Erkalten wird das Product wieder erhitzt (wie stark ist nicht angegeben worden), um allen austreibbaren Schwefel auszutreiben. Dann wird sie zu einem feinen Pulver gerieben, mit Wasser angerührt, und das aufgeschlämmte Pulver auf ein Filtrum genommen. Ist die Operation richtig geschehen, so lässt sich alles aufschlämmen. Im entgegengesetzten Falle bleiben farblose oder braune, härtere Theile zurück, die nicht mitgenommen werden. Man lässt die Flüssigkeit abtropfen, ohne die Masse zu waschen. Das Pulver hat eine schön grüne, sich ins Blaue ziehende Farbe. Man trocknet es nun in einer

---

*) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 314.

Schale, worin es nachher unter Bedeckung und öfterem Umrühren ein Paar Stunden lang bis fast zum Glühen oder selbst bis zum dunklen Glühen erhitzt wird, wodurch es eine blaue Farbe bekommt.

Pflanzenchemie.

Allgemeine physiologisch-chemische Verhältnisse.

Ungleicher Einfluss von ungleich gefärbtem Lichte.

Ueber die verschiedene Wirkung, welche auf Pflanzen ausgeübt wird, wenn man sie mit ungleich gefärbtem Glas umgiebt, durch welches man nur eine gewisse Art der ungleichartigen Strahlen des prismatischen Farbenbildes hindurchgehen lässt, sind von einem ungenannten Landmann*) Versuche angestellt worden. Die allgemeine Erfahrung bestätigt, dass weisses Glas keine besondere Wirkung ausübt. Das Resultat dieser Versuche soll gewesen sein, dass Pflanzen hinter blauem und violettem Glas am besten, hinter gelbem und grünem schlechter, und hinter rothem gar nicht treiben. Anstatt dass Pflanzen in unsern Fenster-Pflanzungen sich gegen das Licht neigen, findet dieses nicht hinter gelbem und grünem Glas statt, und hinter rothem neigen sie sich in entgegengesetzter Richtung vom Lichte weg. Diese Angaben haben, wenn sie sich bestätigen, ein grosses Interesse, und verdienen von Pflanzen-Physiologen verfolgt zu werden. Der Schluss, zu welchem sie zu führen scheinen, besteht darin, dass die gegen das violette Ende gerichtete Hälfte des Farbenbildes,

*) Journ. de Ch. Med. VIII, 645.

welche die sogenannten chemischen Strahlen enthält, auf Pflanzen den für sie unentbehrlichen Einfluss hervorbringt, der von dem Lichte ausgeübt wird, und dass die entsprechende Hälfte in welcher die erwärmenden Strahlen vorherrschen, für sich entweder keinen oder einen nachtheiligen Einfluss hervorbringen.

Wird Humin von den Wurzeln der Pflanzen absorbirt?

Nachdem Hartig durch Versuche darzulegen gesucht hatte, dass die Wurzeln der Pflanzen kein Humin absorbiren, und seitdem Liebig es als entschieden erklärt hatte, dass die Wirkung der Düngungsstoffe in der Erde nicht darin bestehe, dass sie von den Wurzeln der Gewächse aufgenommen und von der Pflanze assimilirt würden, sondern darin, dass die stickstofffreien sich auf Kosten der Luft in *Kohlensäure* verwandelten und die stickstoffhaltigen *Ammoniak* entwickelten, die einzigen Stoffe, welche von den Pflanzen zur Assimilation aufgenommen würden, hat de Saussure*) sowohl die Hartig'schen Versuche als auch Liebig's theoretische Sätze einer Prüfung unterworfen, woraus er den Schluss zieht, dass die Resultate des Ersteren davon herrührten, dass die Pflanzen auf eine für sie schädliche Weise dem Einfluss von Huminsäure ausgesetzt gewesen seien, durch deren Absorption die Wurzelfasern geschwärzt und zerstört worden wären. Zur Widerlegung von Liebigs Ansicht liess er Pflanzen von Phaseolus vulgaris und Polygonum persicaria in einer sehr verdünnten Lösung von Huminsäure wachsen, die er durch Kochen der letzteren mit zweifach

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLII, 275.

kohlensaurem Kali dargestellt hatte. Bei diesen Versuchen war es unbestreitbar, dass die Huminsäure in kleiner Menge von den Wurzeln der Pflanzen aufgenommen wurde, und er fand, dass die braune Farbe der Lösung während des Wachsens der Pflanzen blasser wurde. Inzwischen kann bei diesen Versuchen der Einwand gemacht werden, dass sich die Pflanzen auch hier in einem unnatürlichen Verhältnisse befanden, nämlich dadurch, dass ihre Wurzeln mit einer Flüssigkeit umgeben wurden, welche einen grossen Ueberschuss an kohlensaurem Alkali enthielt, durch den sie jedoch nicht zu leiden schienen. Die Frage, ob eine Absorption statt hatte, ist ausserdem eine ganz andere, wie die, ob die Huminsäure zur Ernährung der Pflanze beiträgt. Dies hat de Saussure auch eingesehen und er hat gezeigt, dass z. B. das gefärbte Extract von Campechenholz, nachdem es mit ein wenig Alaun versetzt worden ist, ebenfalls von diesen Pflanzen absorbirt wird, aber die Bohne verwelkte, nachdem sich die Hälfte ihres Stengels roth gefärbt hatte, während dagegen das Polygonum, welches den Farbstoff auch absorbirte, gesund fortwuchs, sich aber nicht färbte, sondern den Farbstoff durch Assimilation zersetzte. Auf ähnliche Weise war auch die braune Farbe vom Humin in den Pflanzen ganz verschwunden. Er untersuchte darauf auch die so sehr gepriesenen Wirkungen der Kohle (Jahresb. 1842, S. 238), aber er fand sie nicht bestätigt, sondern im Gegentheil wuchsen Pflanzen besser in ganz ungedüngter Erde, als in derselben Erde, nachdem sie mit, durch Auslaugen von Alkali befreitem

Kohlenstaub gemengt worden war. Vollkommen dasselbe Resultat wurde im verwichenen Sommer hier auf dem Experimentalfelde der Ackerbau-Akademie erhalten, und Lundström, welcher Lucas's Versuch in seinem Treibhause wiederholte, glückte es ebenfalls nicht, die von dem letzteren angegebenen vortheilhaften Wirkungen zu erhalten.

Wiegmann*) hat de Saussure's Versuch ungefähr mit denselben Resultaten wiederholt. Er mengte Gartenerde mit einem gleichen Volum destillirten, ammoniakfreien Wassers, und liess dasselbe nach 24 Stunden davon wieder abtropfen. 100 Th. von dieser Flüssigkeit liessen bei der Verdunstung im Wasserbade 0, 147 Th. festen Rückstandes. Von dieser Flüssigkeit wurden gleiche Volumen in zwei Glasgefässe von gleicher Grösse und Form gegossen, und in das eine wurde ein Stock von Mentha undulata und ein Stock von Polygonum persicaria, deren Wurzeln und Wurzelfasern ganz unbeschädigt waren, gestellt, und das Gefäss, so hoch wie die Flüssigkeit darin hinaufreichte, mit undurchsichtigem Papier umgeben, um die Wurzeln gegen den Einfluss des Lichts zu schützen. Das absorbirte Wasser wurde von Zeit zu Zeit ersetzt. Das andere Gefäss wurde daneben gestellt, um den Einfluss der Luft auf die Lösung zu bestimmen. Nach Verlauf eines Monats wurden die bedeutend herangewachsenen Pflanzen herausgezogen. Die Flüssigkeit, welche die Wurzeln umgab, war klar und fast farblos. 100 Th. davon

*) Ueber die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen von Wiegmann und Polstorff, Braunschweig, 1842.

liessen 0,132 Th. Rückstand. Die Flüssigkeit in dem andern Gefässe hatte ihre Farbe behalten und gab auf 100 Th. 0,136 Th. Rückstand, woraus Wiegmann den Schluss zieht, dass der Versuch wohl mehr für Liebig's Ansicht spreche, als für die Meinung, dass das Humusextract Nahrungsstoff sei. Damit indessen diese Versuche zu einem vollkommenen Schluss hierüber hätten führen können, wäre es nöthig gewesen, dass noch ein dritter Versuch mit reinem Wasser angestellt worden wäre, und dass man den ungleichen Zuwachs der Pflanzen während derselben Zeit verglichen hätte. Dass hier Bestandtheile von der Lösung aufgenommen worden sind, ist unbestreitbar, gleich wie auch, dass das Aufgelöste von den Wurzeln anders umgesetzt worden ist, da die Farbe verloren gegangen war. Seitdem man weiss, dass eine Pflanze nur mit Luft und Wasser weiter kommt, entsteht die Frage, was eine geringe Absorption von organischen Stoffen beitragen kann, um das Wachsen gedeihlicher zu machen, als wenn jene fehlen.

Liebig*) hat de Saussure's Versuche einer Prüfung unterworfen und gezeigt, dass wenn man auf der einen Seite den Zuwachs der Pflanzen während der Fortdauer des Versuchs mit der kleinen Menge von aufgesogenem Humin vergleicht, selbst bei dem Versuche, wo die grösste Quantität Humin aufgenommen wurde, und wo sie sich zu einander verhalten = 350 : 4,3, so wie auf der andern Seite die Quantität von kohlensaurem Kali, die von den Pflanzen mit dem aufgenomme-

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLII, 291.

nen Humin eingesogen worden ist, sich das letztere vielmehr als ein Stoff darstellt, den die Wurzelfasern bei der Absorption abzuscheiden suchen.

In Betreff der Kohle verweist Liebig Zweifler auf den botanischen Garten zu Regensburg.

Absorption von Salzen durch die Wurzeln der Pflanzen.

Vogel*) hat eine Untersuchung über die Frage angestellt, ob die Pflanzen für sie schädliche Salze aus den Lösungen derselben in Wasser absorbiren. Bekanntlich haben die Pflanzen das Vermögen, aus einer gemeinschaftlichen Lösung von mehreren Stoffen gewisse in grösserem Verhältniss, als andere, zu absorbiren, indem von einigen Stoffen so gut wie gar nichts aufgenommen wird. Eine grössere Absorption von schädlichen Salzen hat man dann dem Umstande zugeschrieben, dass das eigentlich absorbirende Organ, welches die Endspitze der Wurzelfasern ist, zuerst durch das Salz getödtet, und dass dasselbe nachher von den todten Poren aufgenommen würde. Vogel glaubt, dass seine Versuche darlegen, dass dies nicht der Fall sei, sondern dass die Pflanzen diese Absorption mit unzerstörten Wurzeln ausführen. Dabei kann jedoch die Bemerkung gemacht werden, dass die Wurzel unzerstört sein kann, wiewohl das Leben des Absorptionsorganes aufgehört hat.

Die Resultate, zu welchen seine Versuche führen, sind im Uebrigen folgende:

Die Pflanzen absorbiren vor anderen leicht Kupferoxydsalze, sterben dadurch, und enthalten dann Kupferoxydul oder Verbindungen davon.

Sie nehmen auf Chlormagnesium, schwefel-

*) Journ. f. pract. Ch. XXV, 209.

saure Talkerde, Salpeter und Jodkalium, schwefelsaures Manganoxydul, schwefelsaures Zinkoxyd, salpetersaures Nickeloxyd, salpetersaures Kobaltoxyd, essigsaures Bleioxyd, oxalsaures und weinsaures Chromoxydkali und zweifach chromsaures Kali, und sterben dadurch.

Salze von Silber und Quecksilber werden ebenfalls aufgenommen und tödten die Pflanzen, während das Metall daraus in ihren Geweben reducirt wird. Quecksilberchlorid tödtet sie, ohne zersetzt zu werden. In einigen wird dasselbe zu Chlorür reducirt. Diese Versuche bestätigen die früher gewonnenen Resultate.

Versuche über denselben Gegenstand, aber auf andere Weise, sind von Louyet angestellt worden. Derselbe fand, dass wenn die Erde, in welcher Pflanzen wachsen, mit Lösungen von Metallsalzen begossen wurden, die Pflanzen diese aufnahmen und dadurch starben, und dass sich das aufgenommene Gift in der Pflanze wiederfand. Dagegen fand er, dass unlösliche Salze, wenn sie der, eine Pflanze umgebenden Erde eingemengt werden, keinen Einfluss ausüben. Ein Gebrauch in Belgien, wo man arsenige Säure mit Mehl, Wasser und Fett zu einer Pasta knetet, dieselbe in mehrere Kugeln theilt, und diese hier und da auf Getreidefeldern in Löcher legt, die man in die Erde gestochen hat, um dadurch Würmer und schädliche Thiere zu tödten, welche die Saat oder das gekeimte Getreide verzehren, veranlasste ihn, auch die Wirkung der arsenigen Säure, wenn sie der Erde eingemengt wird, zu

*) Memoires sur l'absorption des poisons métalliques par les plantes; par P. Louyet. Bruxelles.

untersuchen, und dabei fand er, dass wenn sie pulverförmig in einiger Menge, z. B. 40 Grammen auf ein Quadrat von 0,4 Meter Seite, der Erde eingemengt wird, die Saat nicht darin keimt. Bei einer geringeren Menge keimt sie, aber wenig Halme erheben sich und sterben dann bald ab, aber sie enthalten kein Arsenik, das entdeckbar wäre durch die Marsh'sche Probe. Bei sehr wenig arseniger Säure in der Erde wächst die Saat wie gewöhnlich, und in dem Samen oder in den Halmen kann kein Arsenik entdeckt werden.

Schwefel in Pflanzen.

Vogel*) hat versucht, Samen von Lepidium sativum (Gartenkresse) in wohl ausgewaschenes Pulver von weissem Glas zu säen und sie mit destillirtem Wasser zu begiessen. Die Samen keimten und die Pflanzen wuchsen unter einer Glasglocke auf. Diese Pflanze ist sehr reich an schwefelhaltigen Bestandtheilen und schwefelsauren Salzen, und Vogel verglich nachher die Quantität von Schwefel in dem Samen mit der, welche in der ausgewachsenen Pflanze enthalten war.

In 100 Gran Samen fand er 0,129 Gran Schwefel. Von 100 Gran Samen erhielt er 2040 Gran ausgetrockneter Kresse, welche 2,03 Gr. oder 15 Mal so viel Schwefel enthielt, wie der Same. Er fügt hinzu, dass hier der Ursprung des Schwefels nicht vermuthet werden könne, da das Glaspulver frei von Schwefel und schwefelsauren Salzen gewesen sei. Der Versuch gelingt eben so gut in grobem Quarzpulver. — Man würde gewiss einen grossen Irrthum begehen, wenn man daraus auf eine Bildung des Schwefels schliessen wollte. Der Ursprung desselben ist wahrscheinlich in der Methode zu suchen, nach wel-

cher die relativen Schwefelquantitäten bestimmt wurden.

Die Probe wurde der trocknen Destillation unterworfen und die sich daraus entwickelnden Gase durch eine Flüssigkeit geleitet, die durch Vermischung einer Kalilösung mit essigsaurem Bleioxyd, so lange ein Niederschlag entstand, erhalten worden war. (Dies scheint aber verschrieben zu sein, nämlich anstatt: so lange sich der Niederschlag wieder auflöste). Der braune durch das Gas bewirkte Niederschlag wurde ausgewaschen und mit einer sehr verdünnten Salpetersäure im Sieden behandelt, wodurch Schwefelblei zurückblieb, aus dessen Gewicht der Schwefelgehalt berechnet wurde. Aber es wurde keine Vergleichung angestellt mit dem Schwefel, welcher in dem erhaltenen Rückstande in Gestalt von Schwefelkalium oder Schwefelcalcium zurückgeblieben sein konnte. Offenbar hätte der ungleiche Schwefelgehalt in den Rückständen die ganze Anomalie erklären können.

Die Societät der Wissenschaften in Göttingen hatte folgende Preisfrage gestellt:

Enthalten Pflanzen die sogenannten unorganischen Elemente, d. h. die, welche in ihrer Asche enthalten sind, auch in den Fällen, wo sie ihnen nicht von aussen dargeboten werden, und sind diese Bestandtheile für die Ausbildung der Pflanzen unentbehrlich?

Versuche über die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen.

Diese Frage wurde von Wiegmann und Polstorff*) beantwortet mit einer Untersuchung,

*) Ueber die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen, etc. Eine in Göttingen im Jahre 1842 gekrönte Preisschrift von Dr. A. F. Wiegmann und L. Polstorff.

die den Preis gewann. Sie zogen Wicken (Vicia sativa), Gerste (Hordeum vulgare), Hafer (Avena sativa), Buchweitzen (Polygonum fagopyrum), Taback (Nicotiana Tabacum) und Klee (Trifolium pratense) in zwei verschiedenen Erdboden.

Der eine bestand aus einem weissen Quarzsand von Königslutter in der Nachbarschaft von Braunschweig, wo die Versuche angestellt wurden. Derselbe wurde zuerst durchgeglüht, um möglicherweise darin enthaltene organische Einmengungen zu zerstören, darauf 16 Stunden lang mit verdünntem Königswasser digerirt, dann durch Waschen gehörig von Säure und dem, was diese gelöst haben konnte, befreit und getrocknet.

Der andere bestand aus einem Gemenge von eben so behandeltem Sand und folgenden besonders eingewogenen Stoffen:

Sand	861,26
Schwefelsaurem Kali	0,34
Chlornatrium	0,13
Schwefelsaurem Kalk (wasserfrei)	1,25
Geschlämmter Kreide	10,00
Kohlensaurer Talkerde. . . .	5,00
Manganoxyd	2,50
Eisenoxyd	10,00
Thonerde (gefällt aus Alaun) .	15,00
Phosphorsaurer Kalkerde . . .	15,60
Huminsaurem Kali	3,41
— Natron	2,22
— Ammoniak . . .	10,29
— Kalkerde . . .	3,07
— Talkerde	1,97
— Thonerde . . .	4,64
— Eisenoxyd . . .	3,32
Humin, unlösliches in Wasser	50,00
	1000,00

Die Pflanzen wurden mit reinem, ammoniakfreiem, destillirten Wasser begossen und gegen äussere fremde Einflüsse durch Bedeckung geschützt.

In dem blossen Sande keimten sie, wuchsen empor, aber nicht gedeihlich; einige blüheten, andere unvollkommen; keine setzte Frucht an, nicht einmal die beiden Diadelphisten, die dieses doch nach Boussingault's Versuchen thun können, wenn auch die Erde keinen stickstoffhaltigen Körper enthält.

In dem Gemenge wuchsen sie gedeihlich, blüheten, und trugen reife, keimfähige Früchte.

Eine gleiche Quantität Samen, wie die von dem, welcher ausgesäet worden war, wurde verbrannt, und das Gewicht und die Zusammensetzung der Asche bestimmt. Die erhaltene Pflanze wurde aufgezogen, als ihre Vegetationsperiode beendigt zu sein schien, gereinigt von dem, was ihren Wurzeln anhängen konnte, getrocknet und zu Asche verbrannt, diese Asche gewogen und analysirt. Die Analysen wurden von Polstorff vorgenommen und scheinen gut ausgeführt worden zu sein.

Das allgemeine Resultat davon war, dass die Asche von den in dem Sande gezogenen Pflanzen überhaupt genommen doppelt so viel betrug, als die Asche von den dazu angewandten Gewicht von Samen, und zuweilen etwas darüber. Die in dem Gemenge gewachsenen Pflanzen enthielten dagegen 4 bis 5 Mal und darüber so viel unorganische Bestandtheile wie die ausgesäeten Samen... Die organische Masse der letzteren war

ungefähr $2\frac{1}{2}$ Mal grösser wie die der ersteren, und beim Tabak war sie 5 Mal grösser.

Um zu erforschen, woher die doppelte Quantität Asche aus den in dem Sande gewachsenen Pflanzen komme, wurde der ausgekochte Sand analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure .	97,900
Kali . . .	0,320
Kalkerde . .	0,484
Talkerde . .	0,009
Thonerde .	0,876
Eisenoxyd .	0,315
	99,904

Nachdem dieser Sand einen Monat lang mit Wasser übergossen hingestellt und in das letztere während der Zeit beständig Kohlensäuregas eingeleitet worden war, hatte sich eine Lösung gebildet, die abgedunstet analysirt wurde, wodurch es sich herausstellte, dass Kieselsäure, Kali, Kalkerde und Talkerde ausgezogen worden waren, woraus man leicht erkennt, dass hier, gleichwie in der gewöhnlichen Ackererde, die feldspathartigen Sandkörner der unorganischen Masse, in Folge einer geringen und langsamen Zersetzung, die Gewächse mit Alkalien und Erden versorgen.

Dass die Idee von der Hervorbringung dieser Bestandtheile innerhalb der Pflanzen selbst unrichtig sei, legte Wiegmann auf die Weise dar, dass er Samen von Kresse in eine Masse von äusserst feinem, zerschnittenen Platindraht in einem Platintiegel säete und sie mit destillirtem Wasser begoss. Die Kresse wuchs vortrefflich, aber die Asche davon wog gerade eben so

viel, wie die von dem Gewicht des Samens, der ausgesäet worden war.

Der Schluss, welcher hieraus gezogen wird, besteht darin: dass diese unorganischen Stoffe für die Organisation der Pflanzen nothwendig sind, und dass sie beim Mangel derselben verkümmert, wiewohl es allerdings möglich ist, dass nicht alle Stoffe oder die ganze Quantität, welche die Asche enthält, unumgänglich nothwendig ist für die Ausbildung der Pflanze. Auch ist es wahrscheinlich, dass sich Kali und Natron, Kalkerde und Talkerde, Thonerde und Eisenoxyd, gleichwie in den Mineralien, einander ersetzen können, wenn die Erde von dem einen mehr als von dem anderen enthält.

Diese schönen und lehrreichen Versuche würden noch lehrreicher ausgefallen sein, wenn eine dritte Vergleichung hinzugesellt worden wäre, nämlich wenn man eine Portion von dem Sande nur mit Humin und huminsaurem Ammoniak gemengt hätte; denn es scheint klar zu sein, dass die Pflanzen in dem ungemengten Sande hauptsächlich aus Mangel an anderer Nahrung, als Luft und Wasser, abgenommen hatten, weshalb der Versuch nicht völlig zu dem daraus gezogenen Schluss berechtigt.

Humus in lebenden Pflanzen.

R. Hermann *) glaubte die Frage, ob Humus von lebenden Pflanzen absorbirt werde, durch die vermeintliche Entdeckung lösen zu können, dass die Absätze der officinellen Extracte nach seinen Versuchen aus Huminsäure, Quellsäure, Quellsatzsäure, Humusextract, u. s. w. be-

*) Journ. f. pract. Ch. XXVIII, 53.

stehen, und fragt: woher sollten die Pflanzen diese bekommen haben, wenn sie dieselben nicht aus der Erde aufgenommen hätten? Hierbei kommt jedoch in Betracht 1) dass nicht alle braunen Absätze, wie viel Analogie sie auch mit dem, was der Humus enthält, haben können, Humus sind und dessen Zusammensetzung besitzen, und 2) dass sie nicht in den Gewächsen selbst und in dem, was Wasser daraus auszieht, enthalten sind; sondern dass sie Metamorphosen-Producte von den Bestandtheilen der todten Pflanze sind, gleichwie der Humus in der Erde selbst. Für die Entscheidung der Frage ob Humus ein Nahrungsstoff für lebende Pflanzen sei, mangelt also dieser Beobachtung alles Stimmrecht.

Allgemeine organisch-chemische Verhältnisse.

Ich erwähnte im letzten Jahresberichte, S. 489, Kopp's Vergleichungen zwischen den Verbindungen der Säuren mit den drei, die Rolle einer Basis spielenden Körpern: Wasser, Aethyloxyd und Methyloxyd, und dem specif. Volum, dem specif. Gewicht und dem Siedepunkte, durch welche, wenn eins von diesen bekannt ist, die übrigen danach berechnet werden können. Er*) hat nun eine grössere Anzahl von Vergleichungen mitgetheilt, deren Resultate zwar nicht völlig mit dem physikalischen Gesetz übereinstimmen, aber sich demselben so nähern, dass man wohl hoffen kann, dass wenn alle die durch Versuche gefundenen Zahlen, auf denen diese Berechnungen beruhen, den Grad von Richtigkeit hätten, zu welchen sie gebracht werden können, auch die

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI, 79 u. 269.

Vergleichungen vollkommen das physikalische Gesetz bestätigen würden. Es ist klar, dass ein solches Gesetz, wenn es sich in einigen Fällen gültig zeigt, auch allgemeiner geltend sein muss; und er hat es deshalb wie es scheint, nicht ohne Erfolg auch bei den Verbindungen geprüft, welche entstehen, wenn in Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, Wasseräquivalente gegen eine gleiche Anzahl von Chloräquivalenten ausgewechselt werden. In Betreff der zahlreichen Beispiele muss ich auf seine Abhandlungen verweisen.

Ansichten über die organische Verbindungsweise.

Graham *) hat seine Ansichten über die Verbindungsweise der Grundstoffe, besonders in der organischen Natur mitgetheilt. Er nimmt an, dass in jedem Grundstoffe in fester Form, z. B. in einem Metall, die Atome unter sich nach gewissen Typen verbunden seien, denen entsprechend, nach welchen sich die verschiedenen Grundstoffe zu zusammengesetzten Körpern vereinigen, so dass, wenn sich das Metall mit anderen Grundstoffen vereinigt, in diesem Typus gewisse Atome Metall durch den Körper substituirt werden, mit dem er sich vereinigt. Es ist nach Graham's Ausdruck eine wahre doppelte Zersetzung. In Folge davon muss Graham die Zusammenhangskraft zwischen gleichartigen Atomen mit der Vereinigungskraft zwischen den Atomen von verschiedenen Grundstoffen als identisch betrachten.

In den Ansichten, welche Graham auf dieser Basis entwickelt, kommt gar keine Idee von zusammengesetzten Radicalen vor, und er theilt

*) Ann. de Ch. et de Phys. IV, 177.

seine Ansichten von der organischen Zusammensetzung durch ein eigenthümliches Bezeichnungssystem mit, in welchem er das Symbol von dem oder den Körpern, die er als elektropositiv betrachtet unter, und die negativen über einen Strich setzt, z. B. $\frac{O}{H^2}$ Wasser, $\frac{H^{10}O.}{C^4}$ Aethyloxyd, $\frac{Cl\,N^2}{Hg\,H^4\,Hg}$ Quecksilberchlorüramid, $\frac{H^6\,Cl\,Cl}{C^4\,H^2}$ Elaylchlorid, $\frac{H^8\,Cl^2}{C^4}$ Paraelaylchlorid (Jahresb. 1841, S. 493), $\frac{H^4\,Cl^2\,H^2\,O}{C^4}$ Acetylacichlorid, u. s. w.

Mit dieser Methode, Zusammensetzungen zu betrachten und zu bezeichnen, verhält es sich, wie mit der Buchführung über Rechnungen; um dieses zu thun, gibt es eine einfache Methode, so dass das Resultat klar und fasslich Allen vorliegt; aber jeder kann seine eigene Buchführungsweise machen, so verwickelt, dass es viele Mühe kostet, darüber klar zu werden.

Schiel*) hat folgende Verhältnisse zwischen den Radicalen, welche Aetherarten geben, angemerkt; wenn $R = C^2H^4$ ist, so können sie nach folgendem Schema aufgestellt werden:

Methyl $= R\,\text{H}$
Aethyl $= R^2\text{H}$
Amyl $= R^5\text{H}$
Cetyl $= R^{24}\text{H}$

und der Siedepunkt derselben steigt um 18° für jedes Multiplum von R, welches darin enthalten

*) Ann. de Ch. et de Phys. XLIII, 107.

ist. Dies beruht also auf dem im vorigen Jahresb. S. 375, angeführten, von Kopp aufgestellten physikalischen Gesetz.

Chemische Classification der organischen Körper.

Gerhardt*) hat eine Untersuchung über die chemische Classification der organischen Stoffe mitgetheilt, die jedoch nichts anders enthält, als theoretische Betrachtungen über die Metamorphosen der organischen Körper, für deren Einzelheiten ich auf die Abhandlung verweisen muss. Dieser Verfasser hat eine sehr bequeme Methode, Theorien zu machen, deren hauptsächlicher Vortheil darin besteht, dass alles, was sich von bekannten Thatsachen nicht in die von ihm aufgestellte Theorie fügt, unrichtig ist, und er schliesst seine Abhandlung mit folgenden neuentdeckten Fehlern in unseren Ansichten, wofür der zuverlässige Beweis der ist, dass diese Ansichten nicht zu seiner Theorie passen, welche voraussetzt, dass keine ungerade Atomzahl in den Formeln enthalten sei.

Das Atomgewicht des Kohlenstoffs ist falsch; es ist = 150, und das Atomgewicht der Kohlensäure ist also doppelt so gross, wie es angenommen wird.

Das Atomgewicht des Wassers ist falsch; es ist 225, nicht 112,5.

Das Atomgewicht des Sauerstoffs ist, vergleichungsweise mit dem des Wasserstoffs, falsch. Es ist = 200.

Die Atomgewichte des Schwefels und Selens sind ebenfalls falsch. Sie sind doppelt so gross, als man annimmt.

---

*) Journ. f. pract. Chem. XXVII, 439.

Das Atomgewicht von einem grossen Theil der Metalloxyde muss verdoppelt werden.

Die elektrochemische Theorie stimmt nicht mit den chemischen Aequivalenten überein, und Dumas's *Typen-Theorie ist für die jetzige Zeit die einzig annehmbare.*

Pflanzensäuren. Essigsäure.

Deville *) hat den Refractions-Index der Essigsäure bestimmt. Derselbe ist für

$\dot{H}\bar{A}$ (Specif. Gewicht = 1,063) = 1,3753.

$\dot{H}^3\bar{A}$ 1,3781,

mit Zusatz von Wasser, bis das specif. Gewicht gekommen ist zu

1,0728 = 1,3712

1,062 = 1,3670.

Der Refractions-Index ist also am grössten bei der grössten Dichtigkeit, aber er nimmt im grösseren Verhältniss ab, wenn die Dichtigkeit durch Zusatz von Wasser vermindert wird, als wenn dies durch Zumischung von $\dot{H}\bar{A}$ geschieht.

Chloressigsäure.

Melsens **) gibt an, dass die Chloressigsäure (Oxalacichlorid) durch Auswechselung des Chlors gegen die gleiche Anzahl von Wasserstoff-Aequivalenten wieder in Essigsäure verwandelt werden kann. Eine verdünnte Lösung von der Säure wird mit einem Kaliumamalgam geschüttelt, welches $\frac{2}{3}$ Proc. Kalium enthält. Ist die Säure im Ueberschuss vorhanden, so entwickelt sich kein Wasserstoffgas, aber die Masse erwärmt sich. Ist Kalium im Ueberschuss zugegen, so entwickelt sich Wasserstoffgas, nachdem die Säure zersetzt

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. V, 142.

**) Journ. f. pract. Chem. XXVI, 57.

worden ist, und man erhält eine Lösung von Kali, Chlorkalium und essigsaurem Kali, die, wenn man sie mit Kohlensäure sättigt, zur Trockne verdunstet und den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol behandelt, essigsaures Kali liefert, dessen Säure Melsens im Uebrigen mit Silberoxyd vereinigt und analysirt hat, um richtig über ihre Natur zu entscheiden. Dies glückte nicht mit Kalium allein, auch nicht mit Antimonkalium oder Zink. Ob es mit Zinkamalgam stattfindet, wurde nicht versucht.

Essigschwefelsäure.

Ich gab im Jahresberichte 1842, S. 241, an, dass Melsens eine Schwefelsäure entdeckt hat, die mit den Bestandtheilen von Essigsäure gepaart ist. Er*) hat jetzt durch Dumas, in dessen Laboratorio die Versuche angestellt wurden, angeben lassen, wie diese Säure erhalten wird, was ganz einfach dadurch geschieht, dass man Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure von $\dot{H}\bar{A}$, d. h. krystallisirbarer Essigsäure, condensiren lässt. Sie vereinigen sich ruhig und fast ohne Gasentwicklung. Dann verdünnt man die Säure mit Wasser und sättigt sie mit kohlensaurer Baryterde oder mit kohlensaurem Bleioxyd, wobei freie Schwefelsäure, die die Säure im Ueberschuss aufgenommen hatte, mit der Base verbunden niedergeschlagen wird, worauf das gesättigte Salz aus der filtrirten Flüssigkeit in Krystallen angeschossen erhalten werden kann.

Melsens fand das wasserfreie Barytsalz zusammengesetzt aus:

*) Ann. de Ch. et de Phys. V, 392.

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff .	8,56	2	8,731
Wasserstoff ..	0,84	2	0,724
Schwefel . .	12,22	1	11,694
Sauerstoff . .	22,76	4	23,242
Baryterde . .	55,62	1	55,608.

Die Analyse des Bleisalzes führte ebenfalls zu derselben Formel für die Zusammensetzung der Säure, die also eine gepaarte Säure ist $= C^2H^2O + \ddot{S}$, worin der Paarling dieselbe Zusammensetzung hat wie Formyloxyd. Das Barytsalz enthält 3 Atome Wasser auf 2 Atome Salz, aber das Bleisalz enthält nur 1 Atom. Dumas betrachtet diese Säure als zusammengesetzt aus $C^4H^4O^3\ddot{S} + \ddot{S}$, worin 1 Atom Wasser durch 1 Atom schwefliger Säure ersetzt ist.

Weinsäure. Dumas*) hat uns wieder eine neue Ansicht von der Zusammensetzung der Weinsäure gegeben. Was seine frühere anbetrifft, nach welcher sie eine Wasserstoffsäure ist, so verweise ich auf den Jahresb. 1839, S. 264. Nach dieser neuen ist sie *Acide oxal-acetique*, d. h. sie besteht aus 2 Atomen Oxalsäure gepaart mit 1 Atom Essigsäure, woraus 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff zu Wasser verbunden ausgetreten sind, der Wasserstoff aus der Essigsäure und der Sauerstoff aus der Oxalsäure, so dass sie ist $= C^4H^4O^3 + C^4O^5$.

Um zu diesem Resultat zu kommen, beginnt er mit allgemeinen Betrachtungen. Sauerstoff vermindert seiner Meinung nach die Flüchtigkeit der Körper, so dass sie um so weniger flüchtig werden, je mehr Sauerstoff sie aufneh-

*) Ann. de Ch. et de Phys. V, 353.

men. Die flüchtigen Pflanzenstoffe enthalten niemals mehr als 5, höchstens 7 Atome Sauerstoff; kommt mehr hinzu, so verschwindet die Möglichkeit einer Verflüchtigung. Hierauf stellt er in der Kürze meine Ansichten über die Anzahl von Sauerstoffatomen in einem einzigen Atom von einem Oxyd *) dar, die er als nicht gehörig motivirt betrachtet, wiewohl er sie nicht bestreitet, und nachdem er diese als meine Ansicht aufgestellt hat, kommt er zu seiner Ansicht, nach welcher es solche Oxyde gibt, wie ich sie angeführt habe, aber auch andere, welche mehr Sauerstoff enthalten, und aus der Entwicklung der Zusammensetzung dieser gehen die ersten Züge zu einer neuen Chemie und zu neuen Gesetzen hervor. Und diese Entwicklung, welche Dumas 1842 in seinem Namen mit meinen Ansichten in Opposition stellt, ist dem Inhalte nach vollkommen dieselbe, wie ich sie im Jahresberichte 1840, (S. 350, die Note) über die wahrscheinliche Zusammensetzung derjenigen Oxyde gegeben habe, welche mehr als 7 Atome Sauerstoff enthalten, und welche ich in demselben Jahresberichte, S. 527, als anwendbar auf die Zusammensetzung des Phloridzins betrachtet, so wie nachher in allen folgenden Arbeiten weiter erörtert habe; nämlich die über die Vereinigung von zwei Oxyden in derselben Weise, wie in den Verbindungen der Schwefelsäure mit organischen Körpern in den Säuren, welche wir seit 1841 auf Gerhard's Vorschlag *copulirte* oder *gepaarte* Säuren nennen. Da Dumas diese Ansicht nun entdeckt, so nennt er

*) K. Vet. Akad. Handl. 1838, p. 93.

sauren Antimonoxydsalzes darstellt, und dass das weinsaure Antimonoxyd allein, ohne mit einem andern Tartrat verbunden zu sein, bei + 190° dieselbe Veränderung erleidet, wie meine Versuche darlegen*)

Dass ich bei diesen Versuchen aus dem auf diese Weise metamorphosirten weinsauren Antimonoxydkali eine Säure dargestellt habe, welche nicht Weinsäure ist, sondern ein Product ihrer Metamorphose, davon hat Dumas nicht die geringste Kenntniss zu nehmen für nöthig erachtet, denn dies stimmte nicht mit seiner Theorie überein. Ich habe mich vielleicht zu lange bei einer theoretischen Darstellung aufgehalten, die wahrscheinlich niemals einen allgemeineren Beifall gewinnen wird, und gehe daher zu dem Factischen in der Abhandlung über.

Es wird eine grosse Menge von Analysen von weinsauren Salzen von Dumas und Piria angeführt, von den meisten ganz gewiss unnöthig, da ihre Zusammensetzung schon vorher mit Sicherheit bekannt war.

Weinsaure Salze.

Das neutrale *Kalisalz* enthält 3,8 Proc. oder 1 Atom Wasser auf 2 Atome Salz. Man hat dasselbe im Allgemeinen als wasserfrei angegeben. Das Wasser geht unter + 180° weg.

Das *Natronsalz* enthält 15,5 Proc. oder 2 Atome Wasser. Das saure Salz enthält 9,5 Proc. oder 3 Atome.

Das *Ammoniumoxydsalz* enthält 1 Atom Krystallwasser. Das saure Salz enthält auch 1 Atom welches darin das zweite Atom Basis ersetzt.

*) K. Vet. Akad. Handl. 1838, p. 106.

Das *Seignettesalz* enthält 23 Proc. oder 7 Atome Wasser. Vorher hat man 30 Proc. oder 10 Atome angegeben, aber dieses Salz ist gleichzeitig sowohl von Mitscherlich als auch von Schaffgotsch analysirt worden, die beide darin 8 Atome Wasser gefunden haben. Hier stehen also zwei Resultate gegen eins. Dumas gibt jedoch an, dass er auch bei der Verbrennungsanalyse ein damit übereinstimmendes Resultat erhalten habe, welche 17,1 Proc. Kohlenstoff, 4,3 Proc. Wasserstoff und durch Trocknen 23,0 Proc. Wasser gab. Auf welcher Seite liegt das Richtige? Schaffgotsch gibt an, dass das Seignettesalz bei + 100° nicht mehr als 18,87 Proc. Wasser verliere, was 6 Atome ausmacht.

Das *Doppelsalz von Kali und Ammoniumoxyd* enthält 1 Atom Krystallwasser. In gelinder Wärme geht das Ammoniumoxyd in Gestalt von Wasser und Ammoniak daraus weg und saures weinsaures Kali bleibt zurück. Mitscherlich (a. a. O.) gibt an, dass dieses Doppelsalz 8 Atome Wasser enthalte, und Dumas, dass dasselbe bei + 140° 1 Atom Ammoniak = 12,4 Proc. verliere.

Das *Kupfersalz* enthält 3 Atome Krystallwasser.

Weinsaure Doppelsalze mit Antimonoxyd.

Die *Doppelsalze* von Kali, Natron und Ammoniak mit Antimonoxyd enthalten nach Dumas's und Piria's oft wiederholten Versuchen nur ein Atom Krystallwasser, welches nicht bei + 100° weggeht. Früher hat man 2 Atome Wasser darin angenommen.

Das *Barytdoppelsalz* scheint auf 2 Atome Salz 5 Atome Wasser zu enthalten; bei + 100° verliert es 8,2 Proc., welche 4 Atome ausmachen. Aber dann ist es zur Hälfte metamorphosirt, so

dass es beim neuen Erhitzen bis zur völligen Metamorphose nur 1 Atom noch verliert.

Die *Salze von Blei und von Silber* sind wasserfrei.

Buchner d. J.*) hat einige von den Doppelsalzen der Weinsäure untersucht.

Weinsaures Antimonoxyd - Ammoniumoxyd schiesst in schönen und regelmässigen Krystallen an, die von v. Kobell**) beschrieben und vollkommen isomorph mit den Krystallen des Kalidoppelsalzes gefunden worden sind, und welche also eine damit analoge Zusammensetzung haben müssen.

Das Salz beginnt nicht eher zu krystallisiren, als bis die Lösung zur Dicke einer Gelée gekommen ist. Versucht man dann, wenn sich einige Krystalle gebildet haben, diese herauszunehmen, so schlägt sich ein Theil des Salzes pulverförmig nieder, und das Liquidum wird dadurch dünnflüssig. In der Luft wird dieses Salz trübe und porcellanähnlich, und verliert bei + 100° 5,41 Proc. Wasser. Darüber verliert es Ammoniak. Das Salz wurde mit aller Genauigkeit analysirt und gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Weinsäure . .	40,34	2	40,27
Ammoniumoxyd	7,65	1	7,92
Antimonoxyd .	46,60	1	46,36
Wasser	5,41	2	5,45.

Da dies um ein Atom Wasser von dem ab-

*) Buchn. Rep. Z. R. XXVIII, 320.

**) Gel. Anz. d. k. bayerischen Acad. d. Wissensch. 1842. No. 165 u. 166.

weicht, was Dumas und Piria angegeben haben, so hat einer von ihnen eine fehlerhafte Analyse gemacht. Aber wer? Ist der Fehler auf des Letzteren Seite, so gilt er auch für das Kalisalz. Nachdem ich jetzt die abweichenden Resultate mehrerer Chemiker von denen von Dumas und Piria angeführt habe, so wäre es wohl der Mühe werth, eine Prüfung anzustellen, um zu erfahren, auf wen man sich am meisten verlassen kann. Das *Natrondoppelsalz* bildet eine unregelmässige Salzmasse. Das *Lithiondoppelsalz* gibt eine durchsichtige Gelée, aus der sich nach längerer Zeit prismatische Krystalle absetzen.

Weinsaures Wismuthoxydkali wird in Gestalt einer weissen, krystallinischen Kruste erhalten.

Die weinsauren Doppelsalze von Ammoniumoxyd mit Chromoxyd, Eisenoxyd und mit Thonerde sind amorph.

Saures weinsaures Kali mit Arseniksäure.

Pelouze*) hat eine unerwartete Verbindung von Arseniksäure und zweifach weinsaurem Kali hervorgebracht, worin die erstere das Antimonoxyd in den vorhergehenden Doppelsalzen ersetzt. Man löst 1 Theil Arseniksäure in 5 bis 6 Th. Wasser auf, vermischt die Lösung mit weniger als der einem Atomgewicht der Säure entsprechenden Quantität sauren weinsauren Kalis und erhitzt sie zum Sieden. Beim Erkalten schlägt sich dann die Verbindung in Gestalt eines krystallinischen Pulvers nieder. Am besten ist es jedoch Alkohol zuzusetzen, wodurch das Salz gefällt wird, dasselbe dann mit Alkohol zu waschen und

*) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 63.

in freier Luft zu trocknen. Es ist ein nicht selten krystallinisches Pulver, das sich leicht in Wasser löst, aber darin bald nachher zersetzt wird unter Abscheidung von saurem weinsauren Kali. Bei einem Ueberschuss von Arseniksäure findet dies nicht statt. Es besteht aus $\dot{K}\overline{T} + \ddot{A}s\overline{T} + 5\dot{H}$. Bei + 130° verliert es diese 5 Atome Wasser, und gibt darauf in höherer Temperatur nicht eher wieder Wasser ab, als bis es ganz zersetzt wird, so dass es also nicht die Metamorphose der Antimonoxydsalze zeigt.

Weinsaures Silberoxyd mit Ammoniak u. mit Chlor.

Erdmann*) hat gefunden, dass wenn man trocknes Ammoniakgas bei + 70° über weinsaures Silberoxyd leitet, sie sich mit Heftigkeit zersetzen unter Bildung von kohlensaurem Ammoniak, welches sich sublimirt mit Schwärzung der Masse. Wasser zieht dann aus dem Rückstande weinsaures Ammoniak und lässt ein schwarzes Pulver zurück, welches aus 92,5 Silber und 7,5 Kohlenstoff besteht, was keinem bestimmten Atomverhältniss entspricht; aber der Rückstand konnte Silberoxydul gemengt mit $Ag C^2$ enthalten.

Weinsaures Silberoxyd absorbirt trocknes Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur, unter so starker Erhitzung, dass brenzliche Producte entstehen. (Es ist zu bedauern, dass dieser Versuch nicht so angestellt wurde, dass das Chlor äusserst langsam und in einem künstlich abgekühlten Gefäss darauf wirkte). — Dagegen in Wasser wurden Chlorsilber, Kohlensäuregas und unveränderte freie Weinsäure erhalten.

---

*) Journ. f. pract. Ch. XXV, 405.

Traubensaure Salze.

Fresenius *) hat eine ausführliche Untersuchung über die traubensauren Salze angestellt.

Das *Kalisalz* schiesst bei langsamer Verdunstung in grossen, harten, durchsichtigen, vierseitigen, aber wenig regelmässig gebildeten Krystallen an, die sich nicht in der Luft verändern, aber bei + 100° verwittern und ihren ganzen Wassergehalt, der 13,68 Proc. oder 2 Atome beträgt, verlieren. Das Salz verträgt darauf + 200° ohne Veränderung. 1 Theil Salz löst sich bei + 25° in 0,97 Th. Wasser, aber es ist fast unlöslich in Spiritus. Das *saure Salz* schiesst aus einer im Sieden gesättigten Lösung in kleinen, vierseitigen Tafeln an, wenn die Abkühlung langsam stattfindet, sonst fällt es wie ein Krystallmehl daraus nieder. 1 Theil Salz löst sich bei + 100° in 14,3 Th., bei + 25° in 139 Th. und bei + 10° in 180 Th. Wasser. In Alkohol ist es unlöslich. Es enthält nur das basische Wasseratom.

Das *Natronsalz* krystallisirt leicht in durchsichtigen, vierseitigen Prismen, die dem rhombischen System angehören. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser. 1 Th. Salz löst sich bei + 25° in 2,63 Th. Wasser. In Alkohol ist es unlöslich. Das *saure Salz* schiesst aus einer im Sieden gesättigten Lösung in kleinen, klaren, regelmässigen Krystallen (des 2 und 1 gliedrigen Systems) an, welche glänzende Flächen und gestreifte Verticalflächen haben. Sie enthalten 3 Atome Wasser, welche 14,12 Proc. betragen und von denen bei + 100° 9,41 Proc. weggehen, mit Zurücklassung des basischen Wasseratoms.

---

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI, 1.

1 Th. Salz löst sich bei + 19° in 11,3 Th. Wasser. Es ist unlöslich in Alkohol.

Das Doppelsalz mit Kali hat Fresenius nicht erhalten; inzwischen gibt Mitscherlich*) an, dass man durch Anwendung eines Ueberschusses von dem Kalisalze, ein Doppelsalz erhält, welches 1 Atom von jeder Basis enthält, aber nicht die Krystallform des Seignettesalzes besitzt.

Das *Ammoniumoxydsalz* schiesst in regulären, vierseitigen Prismen (des 2 und 1 gliedrigen Systems) an, aber der grösste Theil davon efflorescirt, verliert Ammoniak in der Luft, ist leichtlöslich in Wasser, wenig löslich in Spiritus, und enthält kein Wasser. Das *saure Salz* schlägt sich als ein Krystallmehl nieder, und setzt sich aus einer im Sieden gesättigten Lösung in kleinen Nadeln oder vierseitigen Blättchen (des 2 und 1 gliedrigen Systems) ab, die sich nicht verändern, auch bei + 100°. 1 Th. Salz braucht 100 Th. Wasser von + 20 zu seiner Lösung. Das Salz enthält nur das basische Wasseratom. Mit dem Natronsalz bildet es ein Doppelsalz, wenn man das saure Natronsalz mit kaustischem Ammoniak sättigt, und die Flüssigkeit im Exsiccator über ungelöschtem Kalk verdunstet. Es giebt dann harte, grosse, farblose, durchsichtige Krystalle, die vierseitige Tafeln (Platten des 1 und 1 gliedrigen Systems) bilden. Es verwittert in der Luft und verliert Wasser und Ammoniak. Das Salz enthält ein Atom von jeder Base. Mitscherlich**) führt an, dass dieses Salz mit 8 Atomen

---

*) Poggend. Ann. LVII, 484.

**) Ebendas.

Wasser erhalten wird, und dann isomorph mit dem Seignettesalz und dem entsprechenden weinsauren Ammoniakdoppelsalz ist.

Mit Kali scheint sich kein solches Doppelsalz zu bilden.

Das *Barytsalz* schlägt sich allmälig nieder, wenn man eine Lösung von essigsaurer Baryterde mit Traubensäure vermischt, und es bildet zuletzt eine Masse von kleinen glänzenden Nadeln, welche, gleichwie Dumas von dem weinsauren Salze angegeben hat, aus 2 Atomen Salz und 5 Atomen Wasser bestehen. Es ist fast vollkommen unlöslich in kaltem Wasser und in Essigsäure, und es bedarf 2000 Th. siedenden Wassers, um aufgelöst zu werden. Wird dieses Salz im Sieden gefällt, so bildet es ein weisses, wenig krystallinisches Pulver, welches wasserfrei ist. In einer Lösung von Traubensäure löst es sich mehr, als in Wasser, und das, was sich nachher daraus absetzt, ist neutral. Es bildet keine Doppelsalze mit Kali und mit Natron.

Das *Strontiansalz* ist ein glänzendes, weisses, krystallinisches, in Wasser fast unlösliches Pulver, welches sich wenig in siedendem Wasser, in einer Lösung von Traubensäure und in Essigsäure auflöst. Es enthält 23,66 Proc. oder 4 Atome Wasser, und bildet keine Doppelsalze mit Kali und mit Natron.

Das *Kalksalz* fällt in Gestalt eines weissen, glänzenden Pulvers, oder aus einer sehr verdünnten Lösung in feinen, glänzenden Nadeln nieder. Es enthält 24,5 Proc. oder 4 Atome Krystallwasser. Es bildet kein saures Salz und mit Kali und Natron keine Doppelsalze.

Das *Talkerdesalz* wird erhalten, wenn man kohlensaure Talkerde in einer siedenden Lösung von Traubensäure auflöst und die Lösung langsam erkalten lässt, wobei das Salz in kleinen regelmässigen, geraden rhombischen Prismen anschiesst. Durch rasche Abkühlung oder fortgesetzte Verdunstung fällt es in Gestalt eines weissen Pulvers nieder. Es verwittert in trockner Luft und verliert bei + 100° 27,24 Proc. oder 4 Atome Krystallwasser, behält aber das 5te zurück, welches erst bei + 200° weggeht, ohne dass sich das Salz im Uebrigen zersetzt. Der ganze Wassergehalt beträgt 34,25 Procent. — 1 Th. Salz braucht 120 Th. Wasser von + 19°, um aufgelöst zu werden, aber weniger von siedendem. Es ist unlöslich in Alkohol. Es löst sich zwar in einer Lösung von Traubensäure, aber aus dieser Lösung schiessen durch Verdunstung neutrales Salz und davon getrennte Krystalle von freier Säure an. Sättigt man die sauren Salze alkalischer Basis im Sieden mit kohlensaurer Talkerde, so schiesst daraus während des Erkaltens nur das Talkerdesalz an. Aber wird die Lösung fortwährend verdunstet, so bleiben die Salze mit einander verbunden, und man erhält einen Syrup, der nach dem Erkalten allmälig erstarrt zu einer formlosen Masse von einem Doppelsalz, aus dem Wasser, selbst im Sieden, sehr wenig von dem traubensauren Alkali auszieht.

Das *Manganoxydulsalz* schiesst während der Verdunstung einer mit Traubensäure gemengten Lösung von essigsaurem Manganoxydul in kleinen, gelbweissen Krystallen an, die in der Luft unveränderlich sind, auch bei + 100°. Sie lösen

sich wenig in kaltem und etwas mehr in siedendem Wasser. Sie enthalten 8,1 Proc. oder 1 Atom Wasser.

Das *Eisenoxydulsalz*, durch doppelte Zersetzung gebildet, fällt als ein rein weisser Niederschlag nieder, färbt sich in der Luft gelb, grün und zuletzt braun. Es ist wenig löslich in Wasser, leichtlöslich sowohl in Säuren als auch in Alkali, selbst in Essigsäure und in Ammoniak. Es schlägt sich nicht durch Säuren aus der alkalischen, auch nicht durch Alkali aus der sauren Lösung nieder.

Das *Eisenoxydsalz*, erhalten durch Auflösung von Eisenoxydhydrat in freier Säure und Abfiltriren von dem dabei gleichzeitig gebildeten basischen Salze, gibt eine braune Auflösung, die zu einer amorphen, braunen Masse eintrocknet, die sich leicht pulverisiren lässt, sich leicht in Wasser löst und nicht durch Alkali gefällt wird. Mit dem Kalisalze gibt es ein Doppelsalz, welches nach der Verdunstung eine schwarzbraune, körnig krystallinische und zerfliessliche Masse ist. Bei seiner Bildung wird ein basisches Salz in Gestalt eines hellgelben, sandigen, schweren Pulvers abgeschieden. Es wird von Traubensäure und leicht von Kali mit braungrüner Farbe aufgelöst, und aus der Lösung setzt sich beim Erhitzen ein braungrüner Niederschlag ab.

Das *Kobaltsalz*, bereitet auf dieselbe Weise wie das Mangansalz, setzt sich in blassrothen Krystallkrusten ab, die sich wenig in kaltem und in siedendem Wasser lösen, wenn nicht Traubensäure zugesetzt wird. Von kaustischem Kali wird es mit schöner veilchenblauer Farbe aufge-

löst und die Lösung erhält sich beim Sieden, aber durch Verdünnung mit Wasser setzt sie einen schmutzig blauen Niederschlag ab, wodurch sie wasserklar wird.

Das *Nickelsalz*, auf dieselbe Weise bereitet, schiesst in Gruppen von grünen vierseitigen Nadeln an, die in der Luft langsam verwittern, und sehr rasch bei + 100°. Es löst sich wenig in Wasser, wenn nicht Traubensäure zugesetzt wird. Mit grüner Farbe in Kali löslich. Enthält 30,2 Proc. oder 5 Atome Wasser.

Diese beiden Salze verhalten sich zu traubensaurem Alkali, wie traubensaure Talkerde.

Das *Zinksalz* bildet einen gelatinösen, weissen, zähen Niederschlag, der schwierig auszutrocknen ist.

Das *Bleisalz* wird aus einer sauren Lösung in kleinen Krystallnadeln erhalten. Gewöhnlich fällt es durch Traubensäure aus essigsaurem Bleioxyd in Gestalt eines weissen Krystallpulvers nieder. Es löst sich sowohl in Kali als auch in Ammoniak.

Das *Kupferoxydsalz*, bereitet wie das Mangansalz, schiesst in kleinen vierseitigen, hellblauen Nadeln an, die sich wenig in Wasser auflösen. Es enthält 14,5 Proc. oder 2 Atome Wasser; gibt mit Kali ein in Wasser lösliches Doppelsalz, dessen Lösung blau ist und während ihrer Verdunstung eine formlose, blaue Salzkruste absetzt, die nachher schwerlöslich ist, sowohl in kaltem als auch siedendem Wasser, wie das Talkerdedoppelsalz.

Das *Quecksilberoxydulsalz* schlägt sich in Gestalt eines weissen, schweren Pulvers nieder, welches im Sonnenlichte bald graubraun wird.

Das *Chromoxydsalz*, erhalten aus Traubensäure und Oxydhydrat, bildet eine saure violette

Lösung, die nach der Verdunstung eine violette, in Wasser wieder lösliche, krystallinische Masse zurücklässt. Alkohol fällt daraus ein violettes basisches Salz, welches sich beim Trocknen schwärzt, und sich in Wasser erst dann löst, wenn Traubensäure hinzukommt. Mit Kali gibt dieses Salz ein leicht lösliches Doppelsalz, welches nach der Verdunstung eine violett grüne, fast schwarze, amorphe Masse zurücklässt, die sich leicht in Wasser auflöst. Die Lösung wird durch Kali grün, aber vollkommen durch Kalkhydrat ausgefällt.

Fresenius hat ausserdem gefunden, dass die Traubensäure mit Kali und Borsäure, sowie mit Natron und Borsäure, und traubensaures Kali mit Borax Verbindungen bildet, die völlig mit denen übereinstimmen, welche aus Weinsäure erhalten werden. Dagegen fand er, dass keine bestimmte Verbindung aus saurem traubensauren Ammoniak mit arseniger Säure hervorgebracht werden konnte, die der weinsauren entspricht.

Citronensäure

Dumas *) hat in seiner Arbeit über die Weinsäure auch eine neue Theorie über die Zusammensetzung der Citronensäure gegeben, nach welcher diese Säure aus folgenden drei Säuren zusammengesetzt ist, von denen eine jede ihr Atom Basis sättigt, und die also zusammen 1 Atom von einer dreibasischen Säure geben:

Acide oxalique . .	$C^2 \quad O^3$
Acide acetique . .	$C^4H^6O^3$
Acide oxal-acetique	$\begin{cases} C^4H^4O^3 \\ C^2 \quad O^2 \end{cases}$
	$= 12C + 10H + 11O.$

*) Ann. de Ch. et de Phys. V, 360.

Die von mir gegebene, man kann wohl sagen handgreifliche Ermittelung der Metamorphose der Citrate bei + 200° *), ist für Dumas, als wäre sie niemals gegeben.

Bernsteinsäure.

Ich habe in den beiden vorhergehenden Jahresberichten angeführt, dass Talgsäure und Margarinsäure durch Salpetersäure in Bernsteinsäure verwandelt werden. Ronalds **) hat gezeigt, dass sie auch aus weissem Wachs durch starke Salpetersäure erhalten werden. Die wechselseitige Einwirkung derselben ist im Anfange sehr heftig, aber dann nimmt sie ab und erfordert, dass sie mehrere Tage nach einander durch Wärme unterstützt wird. Das Wachs verwandelt sich allmälig in ein Oel, welches auf der Flüssigkeit schwimmt und nach dem Erkalten nicht mehr erstarrt. Aber auch dieses wird allmälig zerstört und aufgelöst, wenn man Salpetersäure in dem Maasse, wie sie zerstört wird, zusetzt. Setzt man das Kochen fort, bis sich kein Stickoxydgas mehr entwickelt, so ist alles aufgelöst, und concentrirt man dann die Flüssigkeit stark, so schiesst die Bernsteinsäure daraus in reichlicher Menge an. Man lässt dann die saure Mutterlauge, welche noch Bernsteinsäure aufgelöst enthält, davon abtropfen, und krystallisirt letztere mehrere Male, anfangs durch Auflösen in Salpetersäure und nachher in Wasser.

Die Bernsteinsäure wird auch aus Wallrath erhalten, wie ich bei den Metamorphosen desselben weiter unten anführen werde.

---

*) K. Vet. Akad. Handl. 1838, p. 98. Und Jahresber. 1840, S. 354.

**) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 356.

Im Allgemeinen ist es sehr schwierig, Benzoësäure und Zimmetsäure zu unterscheiden, wenn man sie nicht einer Analyse unterwirft. Erdmann und Marchand*) geben folgende sehr leichte Methode an: Man vermischt die Säure, welche untersucht werden soll, mit einer Lösung von Chromsäure, die nach Fritzsche's Methode bereitet worden ist, (oder auch mit einem Gemenge von Schwefelsäure mit Kalibichromat), und destillirt. Aus Zimmetsäure erhält man Bittermandelöl, welches mit dem Wasser überdestillirt; aus Benzoësäure erhält man dagegen keine Spur davon.

Unterscheidung der Benzoësäure von Zimmetsäure.

Louis Lucian Bonaparte**) bereitet die Valeriansäure aus der Valerianwurzel auf folgende Weise: 50 Pfund der zerschnittenen feineren Wurzel werden wohl zerstossen und mit 400 Pfund Regenwasser (kohlensaure Erdsalze dürfen in dem angewandten Wasser nicht aufgelöst sein) destillirt, bis ungefähr 300 Pfund überdestillirt sind, oder so lange das Uebergehende noch freie Säure enthält. Das gleichzeitig dabei übergehende Oel enthält nur einen geringen Theil von der Säure, und dieselbe ist grösstentheils in dem übergegangenen Wasser aufgelöst. Das Oel wird abgeschieden und mit Kalkmilch geschüttelt, welche die Säure auszieht. Die von dem Oel abgeschiedene Kalkmilch wird zur Sättigung des destillirten Wassers angewandt, dem man dann noch mehr Kalkmilch zusetzt, bis die Flüssigkeit vollkommen gesättigt worden ist, worauf man sie

Valeriansäure.

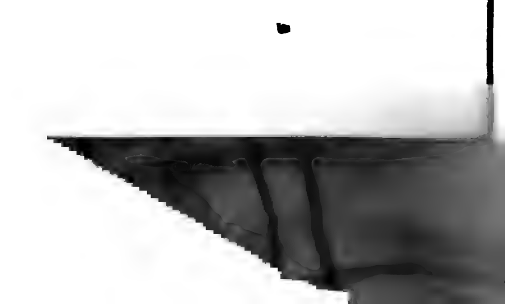
---

*) Journ. f. pract. Chem. XXVI, 497.

**) Journ. de Ch. Med. VIII, 676.

filtrirt und verdunstet. Der kohlensaure Kalk, welcher sich dabei absetzt, und welcher sich aus der überschüssigen Kalkerde durch Anziehung von Kohlensäure aus der Luft bildet, wird abgeschieden, und wenn die Flüssigkeit zuletzt so concentrirt geworden ist, dass sich eine Salzhaut darauf zeigt, so giesst man sie in eine Flasche und vermischt sie darin mit Salpetersäure, welche frei von salpetriger Säure sein muss. Nachdem die Salpetersäure in einigem Ueberschuss hinzugekommen ist, wird die Flasche verschlossen und wohl umgeschüttelt. Die Valeriansäure scheidet sich dann in Gestalt eines Oels ab, welches auf der Kalksalzlösung schwimmt, die saure, valeriansaure Kalkerde enthalten würde, wenn nicht die Salpetersäure im Ueberschuss zugesetzt worden wäre. Die abgeschiedene Säure wird bei gelinder Wärme in einer tubulirten Retorte mit eingesetztem Thermometer destillirt, und die Vorlage gewechselt, wenn der Siedepunkt unveränderlich geworden ist, indem das, was nun übergeht, reine Valeriansäure ist. Die Säure hat nach Bonaparte's Versuchen ihren Siedepunkt bei $+176^0$ und sie erstarrt nicht bei -15^0, ganz so, wie Dumas von der künstlichen angegeben hat (Jahresber. 1842, S. 281). Er hat bemerkt, dass wenn man Lösungen von valeriansauren Salzen in Wasser entweder mit Valeriansäure oder mit weniger von einer stärkeren Säure, als zur Sättigung der Base erforderlich ist, versetzt und schüttelt, sich ein saures Salz in Gestalt eines Oels abscheidet. Ausserdem hat er einige Salze von dieser Säure beschrieben:

Das *Barytsalz*, von dem Trommsdorff angege-



ben hat, dass es in Prismen krystallisire und in der Luft unveränderlich sei, konnte Bonaparte nicht krystallisirt erhalten, sondern die syrupdicke Lösung desselben trocknete zu einer farblosen, geléeähnlichen Masse ein, wodurch sich also auch Dumas's Angabe bestätigt. Bei der trocknen Destillation lässt es kohlensaure Baryterde zurück, und liefert ein flüchtiges Oel, welches Valeron sein dürfte.

Das *Cadmiumoxydsalz* entsteht schwer aus dem kohlensauren Salz und einer Lösung der Säure in Wasser. Beim Verdunsten schiesst es in Schuppen an, die denen der Borsäure ähnlich sind, und sich sowohl in Wasser als auch in Alkohol auflösen.

Das *Uranoxydsalz* trocknet zu einem gelben, durchsichtigen Firniss ein. In Wasser aufgelöst und dem directen Einfluss des Sonnenlichts ausgesetzt, wird es zu Oxydulsalz reducirt, und wenn die Säure im Ueberschuss vorhanden ist, so schlägt sich unter Entwickelung von Gasblasen ein ins Violette sich ziehender öläbnlicher Körper nieder, der ein saures Salz von dem Oxydul ist.

Das *Silberoxydsalz* ist schwerlöslich in kaltem Wasser, aber leichter löslich in siedendem, besonders wenn dieses Valeriansäure aufgelöst enthält, und schiesst daraus beim Erkalten in Schuppen an, die der Borsäure ähnlich sind, welche sich aber mit erstaunlicher Leichtigkeit durch das geringste Licht dunkler färben.

Ich erwähnte im letzten Jahresber., S. 401, Gerhardt's Angabe, dass Indigo, wenn man ihn durch Schmelzen mit Kalihydrat zersetzt, Valeriansäure liefere. Dies ist von Winckler*)

*) Buchn. Rep. Z. R. XXVIII, 70.

geprüft worden, welcher gefunden hat, dass hierdurch eine Säure gebildet wird, die im Geruch grosse Aehnlichkeit mit der Valeriansäure hat, die sich aber durch ihre Eigenschaften davon unterscheidet. Er fand, dass Lycopodium, wenn man es genau nach derselben Vorschrift, welche Gerhardt für den Indigo gegeben hat, mit Kalihydrat behandelt, dieselbe Säure gibt, welche man durch Destillation der Lösung des Kalisalzes mit Schwefelsäure erhält. Die so erhaltenen Säuren, hervorgebracht sowohl mit Lycopodium als auch mit Indigo, haben viele äussere Aehnlichkeit mit der Valeriansäure, auch im Geruch; aber sie besitzen einen Nebengeruch, den die letztere nicht hat. — Er hat daher das Barytsalz und das Silbersalz von der echten Valeriansäure mit denselben Salzen von der auf die jetzt angeführte Weise bereiteten Säuren verglichen. Die beiden letzteren sind identisch, aber sie sind nicht Valeriansäure. Valeriansaurer Baryt hat einen bestimmt süsslichen Geschmack und den Geruch der Säure. Derselbe wird augenblicklich durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Das Barytsalz der beiden anderen Säuren schmeckt salzig und zusammenziehend, und es wird nicht durch salpetersaures Silberoxyd gefällt; aber nach einer Weile fällt reducirtes Silber daraus nieder, was augenblicklich stattfindet, wenn die Flüssigkeit vorher erhitzt worden ist.

Valeriansäure aus den Wurzeln von Athamanta Oreoselinum.

Dagegen fand er, dass die Wurzeln von Athamanta Oreoselinum einen Körper enthalten, dessen Ausziehung und Eigenschaften weiter unten beschrieben werden sollen, der durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und besonders mit Kalihydrat auf die oben angeführte Weise

wahre Valeriansäure in bedeutender Menge hervorbringt.

Buchner d. J.*) hat in der Wurzel von Angelica Archangelica eine neue Säure gefunden, die er *Angelicasäure* nennt, und welche in ihren Eigenschaften Aehnlichkeit mit der Valeriansäure hat. Man zieht die Wurzel mit Alkohol aus, destillirt den Alkohol wieder ab, bis sich der Rückstand zuletzt in zwei Liquida theilt, von denen das obere dick und harzartig ist, und das untere in Wasser lösliche Bestandtheile enthält. Das obere, der von Bucholz und Brandes früher dargestellte Angelicabalsam, wird abgenommen und mit Wasser gewaschen, dann mit einer Lösung von kaustischem Kali vermischt und destillirt, wobei ein flüchtiges Oel übergeht. Die Lösung in Kali enthält neben anderen Stoffen, deren Abscheidung weiter unten beim Angelicin angeführt werden soll, die Angelicasäure aufgelöst. Wird darin das Alkali mit Schwefelsäure, die in einem kleinen Ueberschuss zugesetzt wird, gesättigt und das Gemenge destillirt, so geht die Säure mit dem Wasser über, theils in Gestalt von ölähnlichen Tropfen, und theils in dem Wasser aufgelöst. Das Destillat wird mit kohlensaurem Kali gesättigt, zur Trockne verdunstet und das Kalisalz mit concentrirter Phosphorsäure destillirt, wobei die Angelicasäure rein übergeht.

Angelicasäure.

Sie besitzt folgende Eigenschaften: Sie ist ein farbloses, ölartiges Liquidum, welches einige wenige Grade über 0° in grossen gestreiften Prismen anschiesst, die zuweilen einzeln anschiessen,

*) Buchn. Rep. Z. R. XXVI, 163.

zuweilen von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkte ausgehen, die aber wieder in den ölartigen Zustand zurückkehren, wenn sich die Temperatur erhöht. Sie riecht stark nach Valeriansäure und gleichzeitig auch nach Essigsäure, schmeckt scharf beissend sauer, ist bis zu einem gewissen Grade in Wasser löslich, gibt leicht lösliche Salze mit Alkalien und alkalischen Erden, deren Lösungen durch salpetersaures Silberoxyd und Bleioxyd weisse, in Wasser etwas lösliche Niederschläge geben. Das Silbersalz schwärzt sich bald nachher und verwandelt sich in reducirtes Silber. Kupferoxydsalze geben einen hellblauen, in mehr Wasser löslichen Niederschlag, der bald nachher grau wird. Quecksilberchlorid schlägt nichts nieder. Mit Eisenoxydsalzen wird ein fleischrother Niederschlag erhalten, der sich nicht beim Waschen auflöst, was mit dem dunkler gefärbten Niederschlag, welchen valeriansaure Salze geben, der Fall ist.

Die Angelicawurzel liefert bei der Destillation mit Wasser ein flüchtiges Oel, welches ein wenig von der Säure enthält, aber das Wasser ist nicht sauer. — Vielleicht besteht die leichteste Bereitungsmethode dieser Säure darin, dass man die Wurzel mit Wasser, dem Schwefelsäure zugesetzt worden ist, destillirt, wodurch die Säure, welche wahrscheinlich darin mit Basen verbunden ist, frei wird und dann übergeht. Sollte sie aber ein Metamorphosenproduct der Einwirkung des Kalis auf den Angelicabalsam sein, so würde sie auf diese Weise nicht erhalten werden können, was wohl verdiente ausgemittelt zu werden.

Kümmel*) hat die frische Garten-Raute analysirt und darin eine eigenthümliche, krystallisirende Säure gefunden, die in der Pflanze mit Kalkerde zu einem in Wasser löslichen Salz verbunden zu sein scheint. Die frische blühende Pflanze wird zerstampft und ausgepresst, der gepresste Kuchen noch einmal mit Wasser zerstampft und wieder ausgepresst. Das Liquidum wird gekocht und bis zur Abscheidung des Satzmehls verdunstet, dann filtrirt, mit einer Lösung von Bleizucker gefällt, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff oder am besten durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, und das Liquidum hinreichend verdunstet, worauf die Säure daraus in Krystallen angeschossen erhalten wird. Als Charactere dieser Säure werden angeführt, dass sie nicht flüchtig ist, sondern dass sie sich beim Erhitzen zersetzt unter Ausstossung des Geruchs der Raute und unter Zurücklassung einer lockeren, schwer verbrennbaren Kohle, und dass das Kalksalz dieser Säure eine Lösung von Eisenchlorid dunkelgrün färbt, ohne einen Niederschlag zu bewirken.

Eigenthümliche Säure in Ruta graveolens.

Bekanntlich haben Pelletier und Caventon aus der sogenannten China nova eine eigenthümliche Säure dargestellt, die sie Chinovasäure nannten, und Winckler hat aus derselben Rinde einen eigenthümlichen bitteren Körper abgeschieden, den derselbe Chinovabitter nannte. Winckler**) hat nun angegeben, dass diese bittere Substanz ein saurer Körper sei, der sich mit Alka-

Chinovasäure.

*) Archiv d. Pharm. XXXI, 166.

**) Pharmac. Centralbl. 1842, S. 635.

lien vereinigt zu löslichen Salzen, die sehr bitter schmecken, und der mit Erden und Metalloxyden schwer lösliche Salze bildet. Das Silbersalz besteht aus 78,17 Säure und 21,85 Silberoxyd, wonach das Atom der Säure 5193,2 wiegt. Dieser Körper ist aufs Neue bei Wöhler*) von Schnedermann untersucht worden, woraus sich ergeben hat, dass Chinovabitter und Chinovasäure einerlei Körper sind. Er wurde auf folgende Weise bereitet: die Rinde wurde im Sieden mit Kalkmilch ausgezogen und aus der filtrirten Lösung die Säure durch Salzsäure niedergeschlagen. Dann wurde die Säure in Ammoniak aufgelöst, die Lösung mit Blutlaugenkohle behandelt, um sie zu entfärben, die Säure wieder durch Salzsäure niedergeschlagen, und dies mehrere Male wiederholt, bis sie fast farblos geworden war. Zuletzt wurde sie in Alkohol aufgelöst und daraus durch Wasser wieder gefällt, und dies mehrere Male wiederholt, bis sie völlig farblos erhalten wurde. Nach dem Trocknen bildet sie gummiähnliche Stücke, die sich leicht zu einem rein weissen Pulver zerreiben lassen, welches einen intensiv bitteren Geschmack hat. Sie ist fast unlöslich in Wasser, löst sich beim gelinden Erwärmen leicht in Alkohol und in Aether, und wird aus diesen Lösungen durch Wasser in grossen weissen Flocken gefällt. Nach der Verdunstung des Lösungsmittels bleibt sie in Gestalt einer weissen, gesprungenen Masse zurück, worin selbst unter dem Mikroscope keine Merkmahle von Krystallisation entdeckt werden können. In Salz-

*) Gött. Gel. Anzeigen, 25. Febr. 1843, S. 305.

säure ist sie ungefähr eben so unlöslich wie in Wasser. Sie enthält kein anderes chemisch gebundenes Wasser, wie das Wasseratom, welches als Base darin ist.

Die freie Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	67,78	38	67,21
Wasserstoff	8,98	60	8,79
Sauerstoff	23,34	10	23,50

Das Kupferoxydsalz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	61,95	38	62,12
Wasserstoff	7,97	58	7,80
Sauerstoff	19,31	9	19,40
Kupferoxyd	10,77	1	10,68

Die Säure ist also $= \dot{H} + C^{38}H^{58}O^{9}$, und in dem Kupfersalze ist das Wasseratom der wasserhaltigen Säure durch 1 Atom Kupferoxyd ersetzt. Atomgewicht $= 4144,35$.

Das Kupfersalz schlägt sich aus einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd in Alkohol nieder, wenn eine Lösung der Säure in Alkohol in dieselbe getropft wird; es hat eine hellblaue Farbe und ist nach dem Trocknen bei $+ 100^{0}$ wasserfrei.

Fällt man eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd in Alkohol mit der Lösung der Säure in Alkohol, so erhält man zuerst einen geringen pulverförmigen Niederschlag und nachher scheidet sich eine geléeartige Masse ab, die ein Doppelsalz von $\dot{P}b\bar{A} + 2(\dot{P}b + C^{58}H^{58}O^{9})$ ist.

Die Salze mit Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich in Wasser und in Alkohol, sie

schmecken sehr bitter, sind amorph und reagiren schwach alkalisch. Die Säure wird daraus durch andere Säuren, selbst durch Kohlensäure, vollkommen niedergeschlagen. Pelletier und Caventou, welche diese Säure für eine Art fetter Säure hielten, untersuchten hauptsächlich das Talkerdesalz derselben, welches sich während der Verdunstung auf der Oberfläche absetzt in Gestalt einer fettähnlichen Haut, und wurden wahrscheinlich dadurch zu dieser Meinung verleitet, da sie niemals die Säure oder deren Salze geschmeckt zu haben scheinen.

Chinasäure, Verwandlung derselben durch Erhitzung.

Wöhler*) hat die Veränderungen untersucht, welche die Chinasäure erleidet, wenn man sie in gelinder Hitze überdestillirt. Die zur Hälfte festen und zur Hälfte flüssigen Destillationsproducte bestehen aus Benzoësäure, Spireasäure, Runge's Carbolsäure, und aus einem neutralen krystallisirenden Körper, der in farblosen, sechsseitigen Prismen anschiesst, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Er reducirt leicht diejenigen Körper, welche ihren Sauerstoff nicht sehr stark gebunden enthalten, z. B. Eisenoxydsalze, salpetersaures Silberoxyd, chromsaures Kali. Vermischt man seine Lösung mit Eisenchlorid, so färbt sie sich sogleich schwarzroth, und setzt nach einigen Augenblicken eine Menge prachtvoll grüner, metallisch glänzender Krystallnadeln ab, deren Farbe und Glanz den Flügeln der spanischen Fliegen ähnlich sind. Die Krystalle werden auch von kleinen Quantitäten linienlang, und man erhält sie leicht zolllang. Sie sind fast un-

*) Privatim mitgetheilt.

löslich in Wasser, aber sie lösen sich in Alkohol mit rother Farbe auf und schiessen daraus wieder in grünen Prismen an.

Durch gelindes Erhitzen wird dieser Körper zersetzt in Chinon (Jahresber. 1840, S. 407, welches sich sublimirt, und in eine in Wasser lösliche Substanz, die zurückbleibt.

Wird die Lösung des grünen Körpers mit Stoffen gemengt, welche Neigung haben zu reduciren, z. B. mit schwefliger Säure oder Zinnchlorür, und dann verdunstet, so erhält man ihn wieder in farblosen, sechsseitigen Prismen krystallisirt.

Man erhält sowohl den grünen als auch den farblosen Körper aus Chinon, wenn man dessen Lösung mit schwefliger Säure oder Zinnchlorür versetzt. Je nach einem ungleichen Zusatz erhält man dann den einen oder anderen, oder beide gemengt. Diese Bereitungsweise ist die vortheilhafteste. Das Chinon liefert sie auch mit krystallisirtem Eisenvitriol oder mit ein wenig Salzsäure und Zink, aber langsamer Man bereitet sie am besten aus Chinon, indem man dasselbe mit Wasser mengt und schweflige Säure bis zur völligen Reduction einleitet, worauf es dann nach der Verdunstung bis zur Krystallisation farblos anschiesst, während Schwefelsäure in der Mutterlauge zurückbleibt, ohne auf die Krystalle einzuwirken. Wird dann eine Lösung davon in Wasser mit einer Lösung von Chinon gemengt, so entstehen aus beiden augenblicklich die grünen Krystalle. Auch reducirt sich Alloxantin zu Alloxan durch Chinon, welches sich dadurch in den grünen Körper verwandelt.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Chinon, so wird die Flüssigkeit zuerst roth, dann trübe, und zuletzt scheidet sich eine Menge von einem dunklen flockigen Körper ab, der nach dem Trocknen eine lockere, dunkelgrüne Masse bildet, welche schwach mercaptanähnlich riecht, sich in Alkohol mit tief gelbrother Farbe löst und nach der Verdunstung desselben als eine amorphe, schwarzgrüne, glänzende Masse zurückbleibt. Er enthält über 19 Proc. Schwefel. Aus der Flüssigkeit, welche dieses organische Oxysulfuret abgesetzt hat, wird durch Verdunstung noch ein anderes farbloses Sulfuret erhalten, welches krystallisirt, aber leicht veränderlich ist. In der Auflösung von diesem bewirkt Eisenchlorid einen hellbraunen, dem Eisenoxyd ähnlichen Niederschlag, der in Alkohol mit rothgelber Farbe löslich ist und von dem es scheint, dass er krystallisirt erhalten werden kann. Derselbe dürfte auch ein Oxysulfuret sein.

Tellurwasserstoff schlägt aus einer Lösung von Chinon Tellur nieder und reducirt das Chinon zu dem farblosen krystallisirenden Körper.

Bei diesen eben angeführten Veränderungen des Chinons ändert sich das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff nicht, sondern sie geschehen durch Additionen und Subtractionen von Wasserstoff nach folgendem Schema:

Chinon	$C^{15}H^{10}O^{5}$
Die grünen Krystalle . .	$C^{15}H^{12}O^{5}$
Die farblosen Krystalle .	$C^{15}H^{14}O^{5}$
Das olivengrüne Oxysulfuret	$C^{15}H^{12}S^{2}O^{5}$ (?)

Wird das Chinon durch Schwefelwasserstoff in einer siedenden Lösung zersetzt, so entsteht

ein blassgelber, pulverförmiger Niederschlag, der ein leicht schmelzbarer und in Alkohol und Aether leicht löslicher Körper ist, welcher aus $C^{15}H^{12}S^{5}O^{4}$ zu bestehen scheint. Die Flüssigkeit enthält ein anderes, noch nicht untersuchtes Metamorphosen-Product.

Die grünen Krystalle $= C^{15}H^{12}O^{5}$ theilen sich beim Erhitzen in Chinon, $C^{15}H^{10}O^{5}$, und in den farblosen krystallisirenden Körper $= C^{15}H^{14}O^{5}$.

Das Chinon löst sich in concentrirter Salzsäure farblos auf und die Lösung gibt beim Verdunsten Krystalle von einem chlorhaltigen Körper, der leicht schmilzt, sich wie Benzoësäure sublimirt, von Wasser, Alkohol und Aether aufgelöst wird, süsslich und etwas scharf schmeckt, und einen schwachen Geruch besitzt.

Mangel an Chinasäure hat bis jetzt die weitere Entwickelung der Versuche verhindert.

Opiansäure.

Wöhler*) und Liebig haben als Metamorphosen-Product vom Narkotin eine neue vegetabilische Säure hervorgebracht, die sie *Opiansäure* nennen.

Man löst Narkotin in einem grossen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure, setzt fein geriebenen Braunstein hinzu und kocht, wodurch die Lösung unter Entwickelung von Kohlensäuregas gelb wird. Das Kochen wird fortgesetzt, bis sich kein Kohlensäuregas mehr entwickelt, und dann die Lösung noch siedend heiss filtrirt, worauf sie beim Erkalten zu einer Masse von feinen gelben Nadeln erstarrt, die man abtropfen lässt, ein Paar Mal mit kaltem Wasser abwäscht, stark

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLIV, 126.

auspresst, wieder in siedendem Wasser auflöst, die Lösung mit guter Thierkohle behandelt, um die gelbe Farbe wegzunehmen, siedend filtrirt und krystallisiren lässt.

Sie bildet sehr feine, seideglänzende, farblose Prismen, deren Form sich nicht genauer bestimmen lässt. Sie schmeckt bitter säuerlich, und röthet Lackmus. Sie schmilzt zu einem ölähnlichen Liquidum und erstarrt krystallinisch, wenn der Schmelzpunkt nicht überschritten wird. Nach stärkerer Erhitzung erstarrt sie amorph. In der Luft erhitzt gibt sie denselben aromatischen Geruch wie Narkotin, fängt leicht Feuer und brennt mit leuchtender russender Flamme. Sie scheint nicht flüchtig zu sein, aber sie geht bei der Destillation dadurch über, dass sie am Glase hinaufkriecht. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber in siedendem so auflöslich, dass die Lösung beim Erkalten wie die von Benzoësäure erstarrt. Sie löst sich auch in Alkohol. Enthält keinen Stickstoff, treibt Kohlensäure aus, und gibt mit allen Basen lösliche Salze. Die Salze von Blei und Silber schiessen in dünnen glänzenden Prismen und Blättern an.

Neue Säure aus Zucker.

Malaguti*) hat angegeben, dass wenn man Stärkezucker mit einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd zwischen + 90° und + 100° erhitzt, so dass Kupferoxydul niedergeschlagen wird, sich Kohlensäure entwickelt und aus den Bestandtheilen des Zuckers eine neue Säure bildet, welche durch Alkohol und essigsaures Bleioxyd ausgefällt werden kann, wodurch man 1 Atom von

*) L'institut, Nr. 450, p. 279.

dieser Säure mit 3 Atomen Bleioxyd verbunden erhält. Die wasserfreie Säure soll aus $C^8H^6O^9$ bestehen. Sie hat also eine andere Zusammensetzung, wie Mulder's Glucinsäure (Jahresber. 1841, S. 451).

Fette Säuren.

Dumas*) hat darzulegen gesucht, dass in den meisten fetten Säuren, so wie in der Essigsäure und Ameisensäure, das Radical eine solche Zusammensetzung habe, dass es gerade Multipla von CH^2 ausmache. Um dies zu beweisen, fügt er das Atom von dem basischen Wasser hinzu. Ich führe nicht seine 13 Beispiele an, weil wenn das basische Wasser gegen eine andere Basis ausgewechselt wird, die Säure fortfährt zu existiren, die Multipla aber dann in keinem einzigen Fall eintreffen, weil immer 1 Aequivalent Wasserstoff fehlt, wodurch die Aufstellung darlegt, dass der Schluss nur scheinbar richtig ist, und mit blossen Scheintheorien ist der Wissenschaft nicht gedient.

Vegetabilische Salzbasen.

Gerhardt**) hat die Zusammensetzung verschiedener vegetabilischer Salzbasen einer Revision unterworfen.

Chinin und Cinchonin.

Er hat gefunden, dass das Doppelsalz, welches sich durch Vermischung einer etwas sauren Lösung von salzsaurem Chinin mit Platinchlorid bildet, zuerst hellgelb und flockig ist, aber durch Umschütteln orangegelb und körnig wird, eine Beobachtung, die schon Liebig (Jahresber. 1840, S. 419) gemacht hat, der aber diese Niederschläge als zwei verschiedene betrachtete, die sich beim Umschütteln mengen, sich aber durch einen Zu-

*) Compt. Rend. 1842, 2e Ser. 935.

**) Journ. f. pract. Ch. XXVIII, 65.

satz von Salzsäure in den orangegelben allein umwandeln.

Dieses Doppelsalz enthält nach Gerhardt chemisch gebundenes Wasser, welches dasselbe nicht bei + 100° verliert; welches aber bei + 140° weggeht und auf 2,4 Procent oder auf 2 Atome steigt. Er hat bei 4 Versuchen mit dem in einer Temperatur von + 100° getrockneten Platinsalz 26,04, 26,19, 26,29 und 26,51 Platin, und bei 2 Versuchen 31,34 Kohlenstoff und 3,98 und 4,00 Wasserstoff erhalten, was nach seiner Rechnung mit der Formel $C^{40}H^{48}N^4O^4 + 2HCl + PtCl + 2\dot{H}$ übereinstimmt. Betrachtet man diese Formel genauer, so zeigt es sich, dass das Chinin, genommen zu $C^{40}H^{48}N^4O^4$ (welche auch die von Regnault dafür gegebene Formel ist, Jahresb. 1840, S. 415), zwei Aequivalente Salzsäure sättigt, d. h. 2 Aequivalente Chlorammonium bildet, die sich mit nur 1 Atom Platinchlorid vereinigen. Dies ist allerdings kein gewöhnliches Verhältniss, aber es beweist doch meiner Meinung nach, dass Liebigs Ansicht, nach welcher das Chinin $= C^{20}H^{24}N^2O^2$ oder $= C^{20}H^{18}O^2 + NH^5$ ist, die richtige ist. Das Verhältniss klärt sich durch das Doppelsalz des Cinchonins auf, welches aus $C^{20}H^{18}O + NH^4Cl + PtCl^2$ besteht, woraus man einsieht, dass sich zwei Atome salzsaures Chinin mit 1 Atom Platinchlorid vereinigen, aber dass das Cinchoninsalz aus gleichen Atomen zusammengesetzt ist.

Bereitung des Chinins.

Calvert*) hat darauf aufmerksam gemacht, dass sich das Chinin in Kalkwasser oder Kalk-

*) Journ. de Ch. et de Pharm. II, 388.

milch auflöst, wodurch man die Basen aus der verdünnten Salzsäure, nachdem damit die Chinarinde ausgezogen worden ist, gewöhnlich niederzuschlagen pflegt. Er schlägt deshalb vor, die Salzsäure beinahe mit kohlensaurem Natron zu sättigen, und die Basen nach dem Austreiben der Kohlensäure mit kaustischem Natron, welches kaum eine Spur davon auflöst, zu fällen. Man gewinne dadurch im Werth eine bedeutend grössere Menge an Chinin, als die grösseren Kosten des Fällungsmittels ausmachen.

Das Chinin löst sich bemerkbar nicht allein in Kalkwasser oder in Kalkmilch auf, sondern auch in einer Lösung von Chlorcalium, während Cinchonin darin ganz unlöslich ist. Zur Entdeckung einer Verfälschung des schwefelsauren Chinins mit schwefelsaurem Cinchonin, welche häufig vorkommen soll, schlägt er deshalb vor, eine kleine Quantität von dem Salz in Wasser zu lösen, und die Lösung mit ihrer mehrfachen Volummenge Kalkwassers zu mischen. Reines Chinin wird niedergeschlagen, aber wieder aufgelöst; eingemengtes Cinchonin bildet einen permanenten Niederschlag, der sich auch nicht in einem neuen Zusatz von Kalkwasser wieder auflöst. Anstatt des Kalkwassers kann auch sowohl verdünntes kaustisches als auch kohlensaures Ammoniak angewendet werden.

Chininsalze.

L. L. Bonaparte*) hat einige Salze vom Chinin und Cinchonin beschrieben.

Ameisensaures Chinin schiesst leicht in Kry-

---

*) Journ. de Ch. Med. VIII, 605.

stallen an, die dem schwefelsauren Salze ähnlich sind, und sich ziemlich leicht in Wasser lösen.

Valeriansaures Chinin wird am besten dadurch bereitet, dass man die Auflösung der Base in Alkohol mit einer Lösung der Säure in Wasser sättigt und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlässt. Es krystallisirt in Octaëdern mit rectangulärer Basis, an denen zwei Seiten viel grösser sind, wie die anderen. Durch Abkühlung schiesst es unregelmässiger an. Es riecht nach Valeriansäure, ist nicht sehr löslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol, und unlöslich in Aether, in welchem es jedoch sehr anschwillt. Wird die Lösung dieses Salzes im Sieden verdunstet, so scheidet sich dasselbe in Gestalt von braunen, ölähnlichen Tropfen ab, welche nachher in Wasser weniger löslich sind. Bonaparte hat es als Heilmittel geprüft, und rühmt die Wirksamkeit desselben.

Milchsaures Chinin schiesst während freiwilliger Verdunstung in seideglänzenden, platten Nadeln an, welche dem schwefelsauren Salz ähnlich sind, die aber viel leichter löslich sind, wie dieses. Es wird von den Chininsalzen als das wirksamste gegen intermittirende Fieber gerühmt.

Nitropikrinsaures Chinin fällt, wenn es durch doppelte Zersetzung gebildet wird, in Gestalt eines gelben Pulvers nieder, welches fast unlöslich in Wasser ist, das sich jedoch dadurch gelb färbt. Es schmeckt weniger bitter als jeder von seinen Bestandtheilen. Es ist leicht in Alkohol löslich und wird daraus durch Wasser niedergeschlagen. Die Alkohollösung gibt bei der freiwilligen Verdunstung keine Krystalle. Mit Wasser gekocht

schmilzt es und schwimmt dann in braungelben, ölähnlichen Tropfen oben auf. Es ist als Heilmittel unwirksam.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Chinin schiesst nach Will's *) Versuchen, wiewohl erst nach mehreren Monaten, aus einer gemeinschaftlichen Lösung von den beiden Salzen zu 1 Atom von jedem an. Es bildet farblose Octaëder, die stark bitter schmecken. Mit Thonerde wurde kein entsprechendes Salz erhalten. Auch bildete sich kein entsprechendes Salz von diesen organischen Basen mit schwefelsaurem Cinchonin oder Brucin.

Cinchoninsalze.

Ameisensaures Cinchonin ist nach Bonaparte sehr leicht löslich und schiesst erst aus einer syrupdicken Lösung an, welche zu einer Masse von seidenglänzenden Nadeln erstarrt.

Nitropikrinsaures Cinchonin ist in allen Beziehungen dem Chininsalz ähnlich.

Chinolin.

Gerhardt *) hat das Verhalten verschiedener Pflanzenbasen zu Kalihydrat in einer mässig erhöhten Temperatur untersucht und gefunden, dass sie dadurch die Bildung einer ölartigen flüchtigen Basis veranlassen, die mit dem sich entwickelnden Wasser übergeht. Er hat dieser Basis den Namen *Quinoléine* gegeben, der meiner Meinung nach in Chinolin verändert werden muss, da Oléine der Name ist, mit dem man gewöhnlich Elain bezeichnet, und da é darin also nicht nur überflüssig, sondern auch verwirrend ist.

Das Chinolin gehört zu derselben Klasse von gepaarten Ammoniakverbindungen, wie Anilin,

---

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLII, 311.

*) Journ. f. pr. Chem. XXVIII, 26.

Odorin, Animin, u. s. w. Am reinsten und meisten wird es aus Cinchonin erhalten, weniger reichlich und rein aus Chinin, und noch unreiner und in geringerer Menge aus Strychnin.

Es wird auf folgende Weise erhalten: Man legt Kalihydrat, von dem Wassergehalt, dass es bei + 100° schmilzt, in eine tubulirte Retorte, erhitzt es darin bis zum Schmelzen, bringt ein wenig pulverisirtes Cinchonin hinein, verschliesst die Retorte und erhitzt sie dann stärker. Das Cinchonin wird braun, bläht sich ein wenig auf und entwickelt scharfe Dämpfe, die sich nebst Wasser in der Vorlage condensiren. Es vermindert sich allmälig, aber es verschwindet nicht vollkommen, und der Rückstand schwimmt fortwährend auf dem Kali. Man darf nicht zu viel Cinchonin auf ein Mal zusetzen, sondern muss dasselbe in kleineren Portionen nach einander eintragen.

In die Vorlage geht ein milchiges Wasser über, auf dessen Boden sich ein farbloses oder wenig gelbliches Oel ansammelt, was von Chinin und Strychnin braun ist und mit Wasser rectificirt werden muss. Bei der Bildung desselben wird kein Ammoniak frei.

Das Chinolin hat ein ölartiges Ansehen und den Geruch der Faba St. Ignatii, wodurch seine Gegenwart auch in geringer Menge leicht entdeckt werden kann. Es schmeckt scharf und bitter, lässt sich für sich nicht destilliren, was aber mit Wasser geschehen kann. Es sinkt in Wasser unter und ist etwas löslich darin. Beim Schütteln mit Wasser mischt sich der ungelöste Theil davon mit diesem zu einer milchigen Flüssigkeit. Es löst sich in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen.

Seine Lösungen reagiren alkalisch auf geröthetes Lackmuspapier. Es wird von Säuren aufgelöst und es vereinigt sich damit zu geruchlosen Salzen, die bitter schmecken, aber es scheint eine schwache Basis zu sein, wenigstens fällt es nicht schwefelsaures Eisenoxyd oder Kupferoxyd und essigsaures Bleioxyd; aber es fällt salpetersaures Silberoxyd und die Chloride von Quecksilber, Gold und Platin. Salzsaures Chinolin gibt mit diesen auch Niederschläge, welche Doppelsalze sind.

Durch die Analyse des Doppelsalzes mit Platinchlorid wurde die Zusammensetzung bestimmt zu

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	32,99	19	32,96
Wasserstoff	3,44	22	3,18
Stickstoff	4,42	2	4,06
Chlor (Verlust)	31,37	6	31,24
Platin	28,08	1	28,54

$= C^{19}H^{14} + NH^{4}Cl + PtCl^{2}$.

Das Chinolin ist also $= C^{19}H^{14} + NH^{3}$, und hat ein Atomgewicht von 1795,0. Gerhardt rechnet inzwischen, unnöthiger Weise, 2 Atome für eins; aber wir haben S. 349 gesehen, dass dies so seine Weise ist. Bei der Bildung des Chinolins aus Cinchonin werden also 1 Atom Kohlenstoff, 4 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff abgeschieden, wobei wahrscheinlich 1 Atom Wasser zersetzt wird zur Bildung von Kohlensäure, und 6 Atome Wasser gasförmig entwichelt.

Schwefelsaures Chinolin schiesst in schönen, farblosen, strahligen Krystallen an, die sich leicht in Wasser und in Alkohol lösen.

Seine Salze mit Salpetersäure und mit Salzsäure krystallisiren in feinen Nadeln.

Mit *Quecksilberchlorid* bildet es zwei Doppelsalze. Vermischt man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit einer Lösung von salzsaurem Chinolin, bis sich kein weissen Niederschlag mehr bildet, so ist dieser Niederschlag das eine Salz und das andere bleibt in der Lösung zurück, aus der es nach der Verdunstung in atlasglänzenden Flittern anschiesst. Das gefällte hat keine Merkmahle von Krystallisation, und beide schmecken sehr bitter.

Mit *Platinchlorid* bildet sich auch ein Doppelsalz, welches sich, wenn die Lösung kalt und nicht gar zu sehr verdünnt ist, in gelben Flocken niederschlägt. Dieses Salz ist wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, aber es löst sich in siedendem und setzt sich daraus beim Erkalten in krystallinischem Zustande ab. Aus einer verdünnten Lösung wird es nicht niedergeschlagen, aber es schiesst im Verlauf von 24 ... in schönen gelben Nadeln daraus an. ...z gab bei 4 Versuchen 27,58, 27,60, 28,00 Procent Platin. ...lz kann man zur Reinigung des Chinolins ... dieses unrein ist, anwenden. Man ... mit Salzsäure, fällt mit Platin... Niederschlag in siedendem Was... schiedenen fremden Stoffe ab, ... und krystallisirte erhaltene ... wefelwasserstoff. ... des ... Zusammensetzung ... unterworfen. ... Destillation ... und in ... völlig reinen ...

grossen Prismen angeschossenen Strychnins erhielt er folgendes Resultat:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,66	44	75,86
Wasserstoff	6,83	48	6,89
Stickstoff	8,01	4	8,04
Sauerstoff	9,50	4	9,24

Atomgewicht 4350,0 = $C^{44} H^{42} N^2 O^4 + NH^3$.

Dies unterscheidet sich von dem von Liebig (Jahresb. 1840, S. 422) berechneten nur um 1 Aequivalent Wasserstoff, welches Liebig's Formel weniger enthält (nämlich 46 H).

Das Doppelsalz mit Platinchlorid gab bei einem Versuche 17,35 Platin, und bei der Verbrennungsanalyse:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	47,43	44	47,50
Wasserstoff	4,56	50	4,50
Stickstoff	—	4	5,04
Sauerstoff	—	4	5,87
Chlor	—	6	19,43
Platin	17,85	1	17,76,

= $C^{44} H^{42} N^2 O^4 + NH^4 Cl + PtCl^2$. Liebig hatte bei zwei von seinen Analysen des Doppelsalzes 17,7 Proc. Platin erhalten, was der Richtigkeit von Gerhardt's Formel eine grosse Wahrscheinlichkeit gibt.

Das Strychnin wird durch Behandlung mit Kalihydrat, wie bei der Bereitung des Chinolins angeführt worden ist, während der ersten Einwirkung des Kali's und ehe noch das Chinolin sich zu bilden angefangen hat, roth. Wird dann die Operation unterbrochen, die Masse in siedendem Wasser aufgelöst und die Lösung von unzer-

setztem Strychnin abfiltrirt, so fällen Säuren daraus eine Menge rothgelber Flocken, die unlöslich sind in Wasser, kaltem Alkohol und in Aether. Sie scheinen eine eigenthümliche neue Säure zu sein. Löst man sie in siedendem Alkohol, so setzen sie sich beim Erkalten daraus wieder ab. In der Luft wird diese Lösung roth und die daraus abgesetzten Flocken tief roth. Mit Chinin und Cinchonin bildet sich dieser Körper nicht.

Vermischt man Strychnin mit Salpetersäure im Ueberschuss und lässt das Gemisch 24 Stunden lang stehen, so wird es pistaciengrün und Wasser schlägt dann daraus ein schwefelgelbes Pulver nieder. Dasselbe ist ein Körper, der sich in geringer Menge und mit gelber Farbe in Wasser löst. Auf dem Boden eines Glasrohrs erhitzt wird es augenblicklich zersetzt, aber ohne Feuer-Erscheinung und ohne Knall. Es enthält offenbar Bestandtheile von Salpetersäure.

Brucin.

Brucin wird, wenn man es auf dieselbe Weise behandelt, dunkelroth, und liefert einen rothgelben Körper, der sich ganz gleich verhält.

Codeïn.

Wir haben im Vorhergehenden gesehen, dass Gerhardt annimmt, dass in den Zusammensetzungsformeln der Körper keine ungerade Zahl enthalten sei. Daher hält er die von Regnault für das Codeïn bestimmte Formel $C^{35}H^{40}N^{2}O^{5}$ (Jahresb. 1840, S. 415) für unrichtig, und er hat selbst eine neue Analyse damit angestellt, wobei er nur 67,77 bis 67,87 Proc. Kohlenstoff und 7,39 bis 7,55 Proc. Wasserstoff bekam, woraus er schliesst, dass die Formel $= C^{36}H^{46}N^{2}O^{5}$ sei, welche 68,1 Kohlenstoff und 7,3 Wasserstoff vor-

aussetzt. Inzwischen wenn Regnault's Resultate nach 75,0 als Atomgewicht des Kohlenstoffs, wie Gerhardt dies bei allen vorhergehenden Analysen gethan hat, berechnet werden, so erhält man doch 72,93 und 73,3 Proc. Kohlenstoff. — Hier muss also ein Dritter entscheiden, auf wessen Seite das Richtige liegt. Aus der Grundlage von Gerhardt's theoretischen Ansichten folgt keine grössere Wahrscheinlichkeit auf seiner Seite. Er hat, sonderbar genug, keine Bestätigung seines Resultats durch die Analyse des Doppelsalzes vom Codeïn mit Platinchlorid angeführt. Das Codeïn gibt kein Chinolin.

Piperin.

Gerhardt hat auch das Piperin analysirt und dafür die Formel bestätigt, welche früher von Regnault, so wie von Varrentrapp und Will (Jahresb. 1843, S. 450.) erhalten worden war. Das Piperin gibt mit Kalihydrat auch kein Chinolin, sondern andere Producte.

Solanin.

F. L. Winckler*) hat das Solanin aus den Keimen von Kartoffeln mit dem aus den Stengeln der Dulcamara verglichen. Bekanntlich wird das Solanin aus den ersteren zuweilen krystallisirt erhalten, was nicht mit dem aus den letzteren gelingt. Ihre hauptsächlichste Verschiedenheit erkennt er in der weit geringeren Löslichkeit des Solanins aus Kartoffeln in Alkohol, und darin, dass diese Lösung wenig bitter schmeckt, und dass die salzsaure Lösung desselben nicht durch Gerbsäure, Quecksilberchlorid oder Platinchlorid gefällt wird. Er glaubt dass dieses vielleicht von einer Portion eines wachsartigen Körpers herrühre, mit dem

*) Buchn. Rep. Z. R. XXVI, 384.

das Solanin aus Kartoffeln eine chemische Verbindung eingehe.

Ortigosa*) hat unter Liebig's Leitung die Zusammensetzung des Nicotins untersucht. Er zieht es aus den Blättern mit schwefelsäurehaltigem Wasser, verdunstet zur Syrupdicke und mengt den braunen Rückstand mit ungefähr $\frac{1}{6}$ seines Volums starker Kalilauge und destillirt, während das übergegangene Wasser von Zeit zu Zeit wieder ersetzt wird. Das Destillat ist eine Lösung von Nicotin und Ammoniak in Wasser, auf der Nicotin in braunen ölähnlichen Tropfen schwimmt. Man sättigt es mit Schwefelsäure oder besser mit Oxalsäure, verdunstet zur Trockne und zieht den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol aus, der das Nicotinsalz auflöst und das Ammoniaksalz zurücklässt. Die Lösung wird bis zur Syrupdicke verdunstet, in einer Flasche mit kaustischem Kali gemengt und Aether hinzugefügt, worin sich das Nicotin auflöst. Die Behandlung der Masse mit Aether wird mehrere Male wiederholt, so lange sich noch etwas darin auflöst und der Aether dann wieder abdestillirt. Bei der Destillation geht zuerst reiner Aether über, darauf folgt ein Gemenge von Aether mit Wasser und zuletzt kommt ein farbloses Oel, welches man allein aufsammelt und welches am Ende der Destillation gelblich wird. Dieses farblose Oel ist Nicotin; aber es enthält noch rückständigen Alkohol oder Aether, die man durch Rectification mit Kali nicht wegnehmen kann, ohne das Nicotin wesentlich zu verändern. Das so erhaltene Nicotin ist

*) Ann. de Ch. u. Pharm. XLI, 114.

farblos, einem Oel ähnlich, riecht stark nach Taback und lässt sich bei + 100° überdestilliren, wobei ein braunes, in Alkohol lösliches Harz zurückbleibt. Mit seiner halben Gewichtsmenge Wassers löst es sich klar auf, und die Lösung wird durch mehr Wasser getrübt. In Alkohol und in Aether ist es nach allen Verhältnissen auflöslich.

Um seine Zusammensetzung zu bestimmen, wurde es mit Salzsäure vereinigt, die Lösung mit Platinchlorid gefällt, der Niederschlag wohl ausgewaschen, getrocknet und analysirt. Die Analyse gab (wenn sie nach C = 75,12 berechnet wird):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	21,012	10	20,856
Wasserstoff	3,140	18	3,148
Stickstoff	4,740	2	4,914
Chlor	36,998	6	36,867
Platin	34,410	1	34,245

Dies gibt $(C^{10}H^{10} + NH^{4}Cl) + PtCl^{2}$.

Das Nicotin besteht also im wasserfreien Zustande aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	10	73,068
Wasserstoff	16	9,711
Stickstoff	2	17,221

Atomgewicht 1028,08 = $C^{10}H^{10} + NH^{3}$. Es gehört also zu den sauerstofffreien Basen, oder zu derselben Klasse, wie Anilin, Chinolin, u. s. w.

Das *Platindoppelsalz* ist ein gelber krystallinischer Niederschlag, welcher ein wenig in Wasser löslich ist, so dass die Lösung, wenn sie sehr verdünnt ist, nicht sogleich gefällt wird, sondern in ziemlich grossen, geschobenen, vierseitigen

Prismen anschiesst. Es ist unlöslich in Alkohol und in Aether.

Mit Quecksilberchlorid gibt die Lösung von Nicotin einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der in Wasser und in Aether unlöslich und in Alkohol schwer löslich ist. Er schmilzt schon unter + 100°, wird gelb und verändert. Diese Verbindung wurde analysirt und aus $C^{10} H^{16} N^{2}$ + Hg Cl zusammengesetzt gefunden.

Diese Analyse des Nicotins ist von Barral *) vollkommen bestätigt worden. Derselbe gibt folgende Bereitungsmethode des Nicotins an: Die Tabaksblätter werden mit Wasser, welches durch Schwefelsäure oder Salzsäure sauer gemacht worden ist, ausgezogen, und die erhaltene Lösung durch Verdunsten concentrirt, aber nicht weiter als bis zur Hälfte ihres Volums, und dann mit Kalihydrat destillirt. Das Destillat enthält Nicotin, welches daraus mit Aether ausgezogen wird. Die Aetherlösung wird abdestillirt, bis der grösste Theil Aether übergegangen ist, und der Rückstand ein Paar Wochen lang an einen warmen Ort gestellt, während man ihn zuletzt bis zu + 140° erhitzt, wodurch Ammoniak und weniger flüchtige Einmengungen davon abdunsten. Diese concentrirte Flüssigkeit wird dann mit Kalihydrat vermischt und bei + 190° im Oelbade in einem langsamen Strom von reinem und trocknem Wasserstoffgase destillirt, wobei das Nicotin etwas gefärbt erhalten wird; aber diese Farbe verschwindet durch Rectification in Wasserstoffgas. Das so von der Einmengung von Aether befreite Ni-

---

*) Journ. f. pract. Ch. XXVI, 46.

cotin ist ein farbloses, ziemlich leicht flüssiges Liquidum, welches einen scharfen Geruch hat, der dem des Tabacks ähnlich ist, und einen brennenden Geschmack besitzt. Es erstarrt nicht bei — 10°, und siedet ungefähr bei + 250°, aber es erleidet dabei eine partielle Zersetzung und lässt Kohle zurück. Seine Salze sind nicht leicht krystallisirt zu erhalten, weil sie grösstentheils zerfliesslich sind. Aber es bildet Doppelsalze mit mehreren Metalloxyden, welche leicht krystallisirt zu erhalten sind. Alle diese Salze sind löslich in Aether.

Salzsaures Nicotin schiesst in langen Fasern an, wenn wasserfreies Nicotin Salzsäuregas absorbirt. Es lässt sich in einer niedrigeren Temperatur sublimiren, als der Siedepunkt des Nicotins ist, und ist zerfliesslich. Es löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, aber nicht in Aether.

Coniin.

Ortigosa*) hat auch das Coniin analysirt. Er wandte dazu Coniin aus der Merk'schen Fabrik in Darmstadt an, stellte dasselbe mit Stücken von frisch geschmolzenem und wieder erstarrtem Kalihydrat in Berührung, welches daraus Wasser aufnahm und das Coniin in Gestalt einer Oelschicht abschied. Dann wurde es destillirt und analysirt; sowohl für sich, als auch in Gestalt von Platindoppelsalz. Das letztere gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff .	28,70	16	28,944
Wasserstoff .	5,00	34	5,109
Stickstoff . .	4,69	2	4,263
Chlor (Verlust)	32,28	6	31,979
Platin . . .	29,33	1	29,705,

*) Ann. der Ch. und Pharm. XLII, 313.

$= (C^{16}H^{26} + NH^4Cl) + PtCl^2$, woraus folgt, dass das wasserfreie Coniin besteht aus

	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff . .	16	76,137
Wasserstoff . .	32	12,649
Stickstoff . . .	2	11,214

Atomgewicht 1578,63 $= C^{16}H^{26} + NH^3$.

Betrachtet man jedoch diese Zahlen ein wenig genauer, so zeigt es sich, dass die Analyse 0,109 zu wenig Wasserstoff gegeben hat. Und bei den Analysen, welche Ortigosa mit freiem Coniin anstellte, bekam er nicht mehr als 11,98 bis 12,17 Proc. Wasserstoff. Er hat also den Wasserstoffgehalt zu hoch berechnet, weil man gewöhnlich bei dieser Art Analysen nicht zu wenig Wasserstoff erhält. Mit 1 Aequivalent Wasserstoff weniger bekommt man eine viel wahrscheinlichere Formel $= C^{16}H^{24} + NH^3$, deren Atomgewicht = 1566,15 ist, und welche 11,95 Proc. Wasserstoff voraussetzt.

Diese Basis gehört zu derselben Klasse, wie die vorhergehende, und sie enthält Ammoniak, gepaart mit einem Kohlenwasserstoff, ohne Sauerstoff.

In wasserfreier Form lässt sie sich unverändert überdestilliren. Im wasserhaltigen Zustande wird sie dabei partiell zersetzt mit Zurücklassung eines harzartigen Rückstandes. Ihr Siedepunkt ist +212°. Das Coniin ist eine starke Basis, sie fällt die Salze von Zinnoxydul, Eisenoxyd und Quecksilberoxydul, und scheint selbst Ammoniak aus seinen Salzen frei zu machen. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd giebt sie einen Niederschlag, der wenig löslich in Wasser, aber leichtlöslich

in Alkohol und Aether ist. Mit Quecksilberchlorid gibt sie einen pulverförmigen weissen Niederschlag der sich weder in Wasser und Alkohol noch in Aether auflöst, und welcher unter + 100° gelb wird und anfängt zersetzt zu werden. Silbersalze werden durch Coniin reducirt.

Das Platindoppelsalz ist leichtlöslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol und in Aether. Man erhält es am besten durch Fällung einer Auflösung von salzsaurem Coniin in Alkohol mittelst Platinchlorid. Es ist schön orangegelb.

Wird eine Lösung von ein wenig schwefelsaurer Thonerde mit einer Lösung von Coniin in Wasser vermischt, so erhält man während der Verdunstung kleine octaëdrische Krystalle, welche ein Doppelsalz mit Thonerde sind.

Sanguinarin ist Chelerythrin.

Schiel*) hat das Sanguinarin (Jahresb. 1830, S. 221.) untersucht. Er bereitet dasselbe auf folgende Weise: Das Pulver der Wurzeln von Sanguinaria canadensis wird vollständig mit Aether ausgezogen. Durch die klare Lösung wird ein Strom Salzsäuregas geleitet, wodurch sich salzsaures Sanguinarin niederschlägt, welches man auf ein Filtrum nimmt, trocknet, in Wasser wieder auflöst, durch Ammoniak im Ueberschuss fällt, auswäscht, trocknet, in Aether löst und die Lösung mit Thierkohle behandelt, bis sie farblos geworden ist. Aus der abfiltrirten Lösung fällt Salzsäuregas prächtig scharlachrothes Sanguinarin, welches man wieder in Wasser löst und mit Ammoniak fällt. Es ist dann weiss oder schwach ins Rothe sich ziehend. Nach dem

*) Ann. d. Chem. und Pharm. XLIII, 233.

Trocknen bildet es ein gelbes etwas zusammenhängendes Pulver. Die Extractionsmethode ist dieselbe, welche Probst zur Ausziehung des Chelerythrins (Jahresb. 1840, S. 435. und 1841, S. 326.) anwandte, und die Base hat alle die Eigenschaften der letzteren in dem Grade, dass Schiel sie als identisch betrachtet.

Es kann auch zuerst durch Wasser, welches mit Schwefelsäure vermischt worden ist, ausgezogen und daraus durch Ammoniak gefällt werden, worauf man es der Behandlung mit Aether und Salzsäuregas unterwirft.

Es ist ein geschmackloses, gelbes Pulver, das heftig zum Niesen reizt, und welches auch durch eine unbedeutende Quantität saurer Dämpfe in der Luft roth wird. Beim Erhitzen schmilzt es und verbrennt dann ohne Rückstand. Es ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und in Aether. Die Lösung in Alkohol schmeckt sehr bitter und reagirt alkalisch. Seine Salze mit Säuren sind roth, schmecken bitter und lösen sich leicht in Wasser. Die Lösung derselben wird durch Platinchlorid und durch Eichengerbsäure orangeroth gefällt. Das salzsaure Salz, so wie es aus Aether, worin es unlöslich ist, niedergeschlagen wird, ist ein krystallinisches Pulver, welches beim Trocknen zu einer rothen Masse zusammenbackt, die sich in Wasser und Alkohol auflöst. Schiel versuchte diese Base zu analysiren, aber er fand, dass ihr Platindoppelsalz einen variirenden Platingehalt gibt, und legt deshalb keinen Werth auf die Analyse, nach welcher sie nothdürftig der Formel $C^{37} H^{26} O^{8} + NH^{3}$ entspricht.

In der Rinde von Cinchona ovata oder der sogenannten China de Jaën hat Manzini*) eine neue Pflanzenbase entdeckt und diese *Chinovatin* genannt. Sie wird auf dieselbe Weise ausgezogen wie Chinin und Cinchonin, ist unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol, aus dem sie in ziemlich grossen und langen, farblosen Prismen erhalten wird, welche geruchlos sind und einen bitteren Geschmack haben, der sich aber erst nach einiger Zeit erkennen lässt. Sie reagirt alkalisch, lässt sich zwischen + 185° und + 190° ohne Gewichtsverlust schmelzen, wodurch sie sich bräunlich färbt, und erstarrt nachher amorph. In stärkerer Hitze wird sie zersetzt ohne sich zu verflüchtigen. Von Aether wird sie in geringerer Quantität als von Alkohol aufgelöst. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,00):

Chinovatin.

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff .	69,77	46	69,80
Wasserstoff .	6,96	54	6,83
Stickstoff . .	7,37	4	7,16
Sauerstoff . .	15,90	8	16,21

Atomgewicht 4941,58 = $C^{46}H^{48}N^{2}O^{8} + NH^{3}$.

Manzini führt an, dass die Analysen des Platindoppelsalzes, des salzsauren und des jodwasserstoffsauren Salzes dieses Atomgewicht bestätigt hätten, worüber jedoch keine analytische Einzelheiten mitgetheilt worden sind.

Die Salze davon sind löslich und krystallisiren leicht, besonders beim Erkalten ihrer im Sieden gesättigten Lösungen. Das Chinovatin löst sich in kaustischem Ammoniak und krystallisirt bei

*) Ann. de Ch. et de Phys.

dem Verdunsten desselben. Wird es mit kaustischem Ammoniak so gefällt, dass dieses im geringen Ueberschuss hinzukommt, so verwandelt sich der Niederschlag, wenn man ihn 2 bis 3 Tage lang in der Flüssigkeit liegen lässt, in eine Masse von weissen, perlmutterglänzenden Krystallen.

Pereirin. Man hat seit einiger Zeit aus Brasilien eine Pflanzenbase in den Arzneihandel eingeführt, die *Pereirin* genannt worden ist. Sie ist wie es scheint, zuerst von Blanc in Rio Janeiro und darauf von Dos Santos dargestellt, und nachher in Europa von Goos*) und von Peretti**) untersucht worden. Sie wird aus der Rinde eines in Brasilien allgemein wachsenden Baums erhalten, der eine noch unbestimmte Species aus dem Genus Cerbera sein soll, und der dort Pignacibo, Pao pente und Pao pereira heisst, welcher letztere Name die Benennung der Pflanzenbase veranlasste.

Sie wird aus der Rinde ungefähr auf dieselbe Weise ausgezogen, wie die Basen aus den Chinarinden, aber sie wird aus dem Niederschlage mit Aether aufgelöst, nach dessen Verdunstung sie in Gestalt einer hellbraunen Masse ohne alle Merkmahle von Krystallisation zurückbleibt. In verdünnter Salzsäure aufgelöst und durch Ammoniak niedergeschlagen, gewaschen und getrocknet ist sie eine weissgelbe pulverförmige Masse, die bitter schmeckt, aber weder farblos noch krystallisirt erhalten werden konnte. Sie schmilzt beim Erhitzen und wird blutroth mit einem Geruch,

*) Pharmac. Centralbl. 1839, S. 610. — Buchn. Rep. Z. R. XXVI, 32.

**) Annali Medico-Chirurgici di Roma, Vol. I, Fasc. III.

der geschmolzenem Chinin ähnlich ist, bläht sich dann auf und lässt eine poröse Kohle zurück, die sich leicht verbrennen lässt. Sie gibt beim Schmelzen kein Wasser ab. Wasser löst sehr wenig davon auf, aber es bekommt dadurch einen bitteren Geschmack. Sie löst sich in Alkohol und Aether und bleibt nach deren Verdunstung in Gestalt eines Firnisses zurück. Sie reagirt deutlich alkalisch auf geröthetes Lackmuspapier, und vereinigt sich mit verdünnten Säuren zu neutralen, meistens in Wasser und in Alkohol löslichen Salzen, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden können, sondern amorph bleiben.

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit schöner violetter Farbe aufgelöst, die allmälig ins Braune übergeht. Durch Verdünnung wird sie olivengrün und durch noch mehr Wasser grasgrün. Salpetersäure löst sie mit blutrother Farbe auf, welche bald nachher in graubraun übergeht, aber die Farbe verschwindet durch Verdünnung.

Die Lösungen der Salze von Pereirin werden durch oxalsaures Alkali gefällt, welches einen gelbweissen, pulverförmigen Niederschlag hervorbringt. Freie Oxalsäure bewirkt dagegen keinen Niederschlag. Durch Eichengerbsäure entsteht ein schmutzig gelber Niederschlag, der sich sowohl in Alkohol als auch in freier Säure auflöst.

Ich habe gefunden, dass salzsaures Pereirin mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag gibt, der ein wenig löslich in Wasser ist. Durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird eine gelbe, von freier Salzsäure saure Auflösung erhalten, aus der das Pereirin durch Ammoniak eben so gelb ge-

fällt wird, wie das zu der ersten Auflösung angewandte war.

Das Pereirin wird als ein fiebervertreibendes Mittel gerühmt.

Indifferente Pflanzenstoffe. Stickstoffhaltige Bestandtheile des Pflanzenreichs.

Dumas und Cahours haben Pflanzenalbumin, Pflanzenleim und Legumin analysirt, in der Absicht, um deren Zusammensetzung mit der der albuminartigen Bestandtheile des Thierreichs zu vergleichen, weshalb ich erst weiter unten in der Thierchemie die Resultate ihrer Untersuchung mittheilen werde.

Zucker, polarisirender Einfluss desselben auf das Licht.

Ventzke *) hat über die Eigenschaft der Zuckerarten, die Polarisationsebene nach verschiedenen Seiten zu kehren, Versuche angestellt, um zu erfahren, welche practische Anwendung davon gemacht werden könne. Von seinen Versuchen ist jedoch erst der Anfang herausgekommen, und deren Fortsetzung versprochen. Die von ihm in dieser Beziehung untersuchten Zuckerarten sind folgende:

Fruchtzucker. Darunter versteht er einen nicht krystallisirenden Zucker, der in süssen Früchten enthalten ist, und z. B. in Weintrauben mit Traubenzucker gemengt vorkommt. Die Trauben haben einen um so süsseren Geschmack, je mehr sie von dem ersteren und je weniger sie von dem letzteren enthalten. Er ist der nicht krystallisirende Bestandtheil im Honig, und wird gebildet, wenn Säuren bis zu einem gewissen Grade auf Rohrzucker einwirken, so wie er auch durch den Einfluss von Hefe auf Rohrzucker entsteht (Jahresb. 1843, S. 482).

---

*) Journ. f. pract. Ch. XXV, 65.

Syrupzucker ist die Modification des Zuckers, welche entsteht, wenn derselbe in dieser Temperatur oder einige Grade darüber geschmolzen erhalten wird, bis er nach der Auflösung nicht mehr das Krystallisationsvermögen besitzt. Diese Varietät wird auch aus Rohrzucker gebildet, wenn man ihn in concentrirter Lösung lange Zeit kocht, wodurch die Polarisationsebene sich immer mehr von Rechts kehrt und zuletzt auf 0 kommt; dann ist die Verwandlung geschehen, was sich nicht auf andere Weise durch chemische Versuche darlegen lässt.

Milchzucker.

Traubenzucker, der gewöhnliche, körnig krystallisirte Zucker aus Honig, Trauben und diabetischem Harn, und der aus Stärke u. s. w. durch Säuren hervorgebrachte Zucker.

In der folgenden tabellarischen Uebersicht bezeichnet 0° die Stellung der Prismen in dem Biot'schen Polarisations - Instrumente, in welcher das Licht nicht durchgeht. Werden jene dann gedreht, und die Ordnung der Farben beobachtet, so zeigt es sich, ob der Körper, durch welchen das Licht geht, nach rechts oder links polarisirt. Hätte man aber eine Auflösung von zwei Körpern, welche in entgegengesetzter Richtung ganz gleich polarisiren, so dass das Resultat dadurch 0° wird, so erkennt man doch diesen Fall daran, dass das Licht dann bei 0° durch die Auflösung geht, so dass man also auf diese Weise nicht irre geführt werden kann. Das Resultat von Ventzke's Beobachtungen darüber ist folgendes:

Die Lösung enthielt.	Specif. Gewicht.	Aufgelöst in Procenten.	Polarisation in Graden von 0° nach links.	nach rechts.
Fruchtzucker aus Trauben	1,1056	—	35,5	—
— — aus Honig	1,1056	—	36	—
— — aus Rohrzucker durch Säuren	1,1056	—	35,5	—
— — aus Rohrzucker durch Hefe .	1,1056	—	36	—
Syrupzucker	1,105	—	0	0
Traubenzucker in jeder Art	1,095	25	—	46
— — verbunden mit NaCl . . .	1,117	25	—	41
Milchzucker	1,102	25	—	43
Rohrzucker	1,1056	25	—	56
Dextrinzucker	1,1056	—	—	92
Dextrin	1,011	3,36	—	19
Dextrin, berechnet zu 25 Proc. Gehalt .	—	—	—	140.

Folgende Stoffe bringen kein Merkmahl von Circularpolarisation hervor:

Mannazucker, Glycyrrhizin, Glycerin, Leimzucker, Gummi arabicum, Gummi, welches durch Gährung erhalten worden ist, Stärke in Wasser oder in Kali gelöst, Caramel, Glucinsäure und deren Kalksalz, Apoglucinsäure und deren Kalksalz, Alkohol, Essigsäure und Kochsalz.

Er schliesst mit der richtigen Bemerkung, dass sich alle Zuckerarten zuletzt in Traubenzucker verwandeln, dass aber dieser in keine andere Zuckerart verwandelt werden kann.

Aehnliche Versuche sind auch von Soubeiran*) angestellt worden. Derselbe hat die Veränderungen untersucht, welche der Rohrzucker erleidet, wenn man ihn beim Zutritt der Luft kocht, und er hat ebenfalls gefunden, dass derselbe, wenn das Kochen mehrere Tage lang fortgesetzt wird, zuletzt von der Rotation nach rechts

*) Journ. de Ch. et de Pharm. I, 1, 89 u. 469.

zu 0° übergeht, und dass dabei Ameisensäure, Essigsäure und Humin entstehen, gleichwie wenn Säuren in kleinen Quantitäten zugesetzt werden.

Ohne Zutritt der Luft, z. B. unter einer Schicht von Oel und in einem Glaskolben, durch den ein langsamer Strom Kohlensäuregas geleitet wird, während man die Zuckerlösung in einem siedenden Bad von einer gesättigten Kochsalzlösung erhitzt, geht die Polarisation von rechts auf 0°, während sich die Lösung wenig färbt, darauf geht sie unter zunehmender Färbung ziemlich rasch nach links bis zu einem gewissen Maximum, worauf sie umkehrt und wieder auf 0° kommt, um hierauf einige Grade nach rechts zu gehen, wo sie dann am stärksten gefärbt ist und einen braunen Körper absetzt, aber noch süss schmeckt. Es ist zu bedauern, dass keine chemische Versuche mit der Lösung angestellt wurden, um zu erforschen, was sie enthielt, nachdem sie zum zweiten Male die Polarisationsebene nach rechts drebte. Der Traubenzucker verändert sich durch diese Behandlung wenig. Der Rohrzucker wird durch einen Zusatz von Alkali gegen Veränderung geschützt, so dass die Saccharate lange Zeit erhitzt erhalten werden können, ohne ihr Rotations-Vermögen zu verlieren. Er hat auch die Verbindungen des Zuckers mit einigen Basen untersucht.

Zuckerbaryt. Ich führte im Jahresb. 1840, S. 445, eine Analyse von dieser Verbindung an, nach welcher sie $= \dot{Ba} C^6 H^{10} O^5 + \dot{H} C^6 H^{10} O^5$ ist. Im Jahresb. 1841, S. 336, wurden Versuche von Liebig und Stein angeführt, welche beweisen sollten, dass Peligot's Analyse zu einem

falschen Resultat gefü
bei dessen Analyse Ko
zurückgeblieben sei,
aus $\dot{B}a + 2C^6H^{10}O^5$ l
ligot*) eine Reclam
dass wenn auch ein
ihm begangen word
glaube, so zeige
so leicht durch Ver
men lasse, dass hi
Seite liege, sonder
miker, und dies k
tige Atomgewicht
worden sei, was
leider nicht beka
gleichung der Re
völliger Sicherhe

	Atom
Kohlenstoff .	1
Wasserstoff .	2
Sauerstoff .	1
Baryt . . .	

Peligot l
31,0 und 31,0
31,03 bekomm
wiederholt un
men mit der
stimmen, wel

Eine Ver
Baryt gelang

---

*) Journ.

Zuckerkalk. Wird Zucker mit Kalkhydrat gesättigt, filtrirt und bei Abschluss von Kohlensäure verdunstet, so erhält man eine weisse amorphe Masse, die sich in dünner Schicht vom Glase in Schuppen ablöst, wie Gummi arabicum. Sie besitzt einen unangenehmen Geschmack, ist leichtlöslich in Wasser, fällt aus der Lösung beim Erwärmen wieder nieder, ist unlöslich in wasserfreiem Alkohol, aber löslich in schwächerem Alkohol, so wie auch in Alkohol, der Zucker aufgelöst enthält. Sie wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus $C^{24}H^{44}O^{22} + 3\dot{C}a = 3\dot{C}a + 4\ C^6H^{10}O^5 + 2\dot{H}, = 2(\dot{C}a + C^6H^{10}O^5) + (\dot{C}a + 2C^6H^{10}O^5) + 2\dot{H}$. Ich erinnere hierbei an Hunton's Versuche (Jahresb. 1839, S. 321), welcher aus der Lösung dieses Kalksalzes eine Verbindung niederschlug, die aus $2(\dot{C}a + C^6H^{10}O^5) + 3\dot{H}$ bestand.

Wird diese Verbindung in wenig Wasser aufgelöst und mit 1 Atomgewicht Zucker versetzt, oder werden 13 Theile Zucker und 2 Th. ungelöschter Kalk abgewogen, der Kalk gelöscht und mit der Zuckerlösung gemischt und bis zur Auflösung damit umgeschüttelt, so erhält man die neutrale Verbindung, welche nach dem Filtriren durch Alkohol ausgefällt werden kann. Ihre Eigenschaften sind nicht weiter beschrieben worden.

Sie wurde aus $Ca + 2C^6H^{10}O^5 + \dot{H}$, also mit der Barytverbindung gleich zusammengesetzt gefunden. Es gibt eine Verbindung des Kalks mit noch mehr Zucker, die erhalten wird, wenn man die vorhergende bis zur Sättigung in einer Lösung

von wenig Zucker in Alkohol auflöst, aber sie ist nicht untersucht worden.

Zuckerbleioxyd, welches im krystallisirten Zustande nach Peligot's Versuchen (Jahresb. 1840, S. 440) = $\dot{Pb}C^6H^{10}O^5$ ist, wird auch, wiewohl nicht krystallisirt, aber von derselben Zusammensetzung erhalten, wenn man eine von den vorhergehenden Kalkverbindungen in Wasser auflöst und die Lösung mit neutralem essigsaurem Bleioxyd niederschlägt.

Zuckernatron. Bekanntlich gibt eine Lösung von Natron oder Kali, wenn man sie in eine Lösung von Zucker in Alkohol tropft, einen Niederschlag, welcher aus Zucker besteht, verbunden mit dem Alkali, und der in der Luft zerfliesslich ist und sich leicht in Wasser auflöst. Soubeiran untersuchte den Niederschlag mit Natron, der nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen im luftleeren Raum analysirt wurde, wodurch es sich ergab, dass er in 100 Theilen 35,4 Th. Kohlenstoff und 7,385 Th. Natron enthält, was mit einem geringen Ueberschuss an Natron die Formel $\dot{Na} + 3C^6H^{10}O^5 + 2\dot{H}$ gibt.

Lassaigne*) hat Hunton's Versuche über die Doppelverbindungen des Zuckers mit Alkali und Metalloxyden (Jahresb. 1839, S. 321) wiederholt und erweitert.

Ein grosser Theil der Metalloxyde bringt, wenn man sie zuerst mit einer starken Zuckerlösung und darauf mit kaustischem Kali im schwachen Ueberschuss vermischt, solche Doppelverbindungen hervor, wobei das Metalloxyd in der Lösung

*) Journ. de Ch. Med. VIII, 313 u. 320.

in Gestalt eines Doppelsaccharats bleibt. Die Lösung des Kupfersalzes ist tief blau, aber sie fängt bald darauf an Kupferoxydul abzuscheiden. Die Lösungen des Eisenoxydulsalzes und des Manganoxydulsalzes sind farblos. Die erstere wird in der Luft gelb, ohne dass sich etwas niederschlägt, weil das Eisenoxyddoppelsalz auch löslich ist, aber die letztere trübt sich, indem Superoxydhydrat niederfällt. Alle Zuckerarten, selbst Mannazucker, zeigen ein ähnliches Verhalten. Auch bringen Dextrin, Salicin, Glycyrrhizin und Glycerin ähnliche lösliche Doppelverbindungen hervor. Gummi arabicum, mit Wasser geriebene und filtrirte Stärke, so wie Phloridzin bringen dagegen nur unlösliche, blaue Verbindungen mit Kupferoxyd hervor.

Die Verbindung des Rohrzuckers mit Kali und Kupferoxyd besteht nach seinen Versuchen aus 8,83 Proc. Kali, 7,73 Proc. Kupferoxyd und 83,44 Proc. Zucker und Wasser. Da er den Kohlenstoffgehalt nicht bestimmte, so kann die genaue Quantität des Zuckers nicht berechnet werden.

Gummi und Kupferoxyd.

Der blaue Niederschlag, welcher durch Vermischung einer Auflösung von 2 Theilen schwefelsauren Kupferoxyds und 1 Th. Gummi in Wasser mit kaustischem Kali im Ueberschuss entsteht, besteht nach Lassaigne aus 40,2 Kupferoxyd und 59,8 Gummi und Wasser.

Lakritzzucker.

Vogel d. J. *) hat den Lakritzzucker oder das Glycyrrhizin untersucht. Er bereitet ihn auf folgende Weise:

*) Journ. f. pr. Chem. XXVIII, 1.

In eine klare, durch Aufgiessen von siedendem Wasser auf zerschnittene Süssholzwurzel bereitete Infusion wird eine Lösung von basischem essigsauren Bleioxyd getropft, mit Beobachtung der Vorsicht, dass nicht so viel hinzukommt, dass die in der Flüssigkeit freiwerdende Essigsäure damit ein neutrales Salz bilden könnte. Dadurch fällt eine weissgelbe Verbindung von Lakritzzucker mit Bleioxyd nieder, die mit Wasser wohl ausgewaschen und darauf in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die Auflösung des Lakritzzuckers verhindert die Abscheidung des Schwefelblei's; wird aber die Flüssigkeit gekocht, so scheiden sie sich zuletzt, und die Lösung kann dann von dem Schwefelblei abfiltrirt werden. Die filtrirte Lösung wird bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, und er schreibt vor, dies mehrere Male zu wiederholen, vermuthlich bis sich alles in Alkohol klar wieder auflöst. Der Alkohol lässt dann bei der Verdunstung den Lakritzzucker in Gestalt einer hellgelben Masse zurück.

Er ist vollkommen amorph. Ein zusammengesetztes Mikroscop von bedeutender Vergrösserung zeigt nicht das geringste Merkmahl von krystallinischer Textur. Er schmilzt bei $+ 200^{0}$ zu einer durchsichtigen, aber dunkelbraunen Masse, lässt sich entzünden und brennt mit starker, russender Flamme, ohne nach völliger Verbrennung eine Spur von Asche zurückzulassen. Er löst sich viel leichter in siededem Wasser als in kaltem. Wasserfreier Alkohol löst ihn rasch und in grosser Menge auf. Er hat eine grosse Neigung sich mit Basen zu vereinigen. Setzt man

seine Lösung in Wasser zu einer Lösung von Chlorbarium, so schlägt sich eine gelbweisse Verbindung von Lakritzzucker mit Baryterde nieder, die sich aber in hinzugefügter Salzsäure vollkommen klar wieder auflöst.

Er wurde nach dem Trocknen bei + 100° durch Verbrennung analysirt und berechnet nach C = 75,12, wurden erhalten:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff .	61,656	16	61,584
Wasserstoff .	7,667	24	7,673
Sauerstoff . .	30,677	6	30,743

Atomgewicht = 1951,68. Darauf wurde eine Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd mit einer Lösung von dem Lakritzzucker gefällt und der Niederschlag analysirt. Derselbe wurde zusammengesetzt gefunden aus 41,589 Bleioxyd und 58,411 Lakritzzucker, wonach das Atomgewicht zu 1958 ausfällt.

Bei der Beurtheilung der Zusammensetzung entsteht immer die Frage: kann ein Körper, der so grosses Vereinigungsstreben zu Basen hat, dass er Baryterde aus einer Lösung von Chlorbarium fällt, bei + 100° alles chemisch gebundene Wasser verlieren? Diese Frage muss aller Wahrscheinlichkeit nach mit Nein beantwortet werden. Dann wird die Zusammensetzungsformel des Lakritzzuckers = $\dot{H} + C^{16}H^{22}O^{5}$ und die des Bleisalzes = $\dot{Pb} + C^{16}H^{22}O^{5} + \dot{H}$.

Der Lakritzzucker vereinigt sich bekanntlich auch mit Säuren, und er bildet mit Schwefelsäure eine in kaltem Wasser wenig lösliche Verbindung, die sich in wasserfreiem Alkohol auflöst und die

die nicht sauer reagirt. Diese hat Vogel analysirt und aus 7,34 Th. Schwefelsäure und 92,68 Th. Lakritzzucker zusammengesetzt gefunden, was der Formel $\dot{\text{S}} + 3\text{C}^{16}\text{H}^{22}\text{O}^{6} + 3\dot{\text{H}}$ entspricht. Wahrscheinlich hat jedoch die primitive Verbindung eine andere Zusammensetzung, die aber durch fortgesetztes Waschen allmälig zersetzt wird, so dass zuletzt eine basische übrigbleibt.

Bitter-süss schmeckende Substanz aus Ononis spinosa.

Reinsch *) hat in der Wurzel von Ononis spinosa einen dem Lakritzzucker nahe verwandten Körper gefunden, welcher aus dem Decoct derselben durch eine etwas verdünnte Schwefelsäure niedergeschlagen wird; aber er setzt sich schwierig daraus ab, so dass darauf 10 bis 12 Tage hingehen. Beim Filtriren geht er durchs Filtrum wenn man ihn zu sammeln versucht, ehe sich die Flüssigkeit geklärt hat. Der Niederschlag wird in Alkohol aufgelöst, die Säure mit kohlensaurem Kali weggenommen, und die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, wobei dieser Körper, den er *Ononid* genannt hat, in Gestalt von gelatinösen, gelbbraunen Klumpen zurückbleibt, die sich in Wasser, mit Zurücklassung einer kleinen Menge von einem wachsartigen Stoff, lösen, worauf man die Lösung filtrirt und zur Trockne verdunstet. Er ist dann durchsichtig, dunkelgelb, gesprungen, hat einen anfangs bittern, dann lakritzartig süssen Geschmack, welcher ausserordentlich lange anhält. Beim Erhitzen bläht er sich auf und schmilzt, stösst dann sauer riechende Dämpfe aus, entzündet sich und brennt mit russender Flamme und Zurücklassung von viel Kohle. Kali wurde darin

*) Buchner's Repert. XXVI. 12.

nicht gesucht. Die Verbindung mit Schwefelsäure ist hellbraun, klebrig, und trocknet zu einer durchsichtigen, rothbraunen, spröden Masse ein, welche zusammenziehend und hintennach süss schmeckt. Sie ist unlöslich auch in siedendem Wasser. Die Auflösung des Ononids in Wasser gibt Niederschläge mit essigsaurem Bleioxyd, salpetersaurem Quecksilberoxydul, salpetersaurem Silberoxyd, essigsaurem Kupferoxyd und zweifach chromsaurem Kali.

Reinsch macht sich lustig darüber, dass ich in meinem Lehrbuche das Glycyrrhizin aus dem Grunde zum Zucker gerechnet habe, weil es süss schmecke; er meint man könne eben so gut Bleisalze zum Zucker zählen. Nach seiner Meinung kann man nichts anderes unter die Zuckerarten aufnehmen, als was folgende chemische Eigenschaften in sich vereint: 1) es muss krystallisiren; 2) es muss durch Hefe in Weingährung übergehen, und 3) muss es mit Säuren oder mit Metalloxyden unlösliche Verbindungen eingehen. Diese Eigenschaften findet man bei keinem einzigen der Körper, die wir bis jetzt Zucker nennen, vereinigt.

Xyloïdin.

Das Xyloïdin (Jahresb. 1835, S. 325) ist unter Mulder's Leitung von Buis Ballot*) genauer untersucht worden. Derselbe hat gefunden, dass es sich nicht mit der rothen Säure bildet, sondern dass es mit höchst concentrirter reiner Salpetersäure dargestellt werden muss, indem man diese mit Stärke reibt, bis die Körner derselben verschwunden und sich das Ganze in eine durch-

*) Scheikundige Onderzoekingen, gedaan in het Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool, 3 Stuk, 1842.

25 *

sichtige Gelée verwandelt hat, die man mit Wasser verdünnt, wodurch sich das Xyloïdin in Gestalt eines weissen, grobkörnigen Niederschlags abscheidet, der mit Wasser ausgewaschen wird, bis alle Säure daraus weggenommen worden ist, worauf man ihn trocknet. Bei der Bildung und Ausfällung des Xyloïdins entwickelt sich kein Gas.

Es ist kein ungemengter Körper, sondern es enthält wenigstens 2 Stoffe, von denen einer in Kalilauge auflöslich ist, der andere dagegen, welcher nach dem Auswaschen des Alkalis weiss und pulverförmig ist, nicht. Die alkalische Lösung zieht sich ins Braune. Essigsäure fällt das Aufgelöste in Gestalt eines weissen, flockigen Niederschlags, welcher inzwischen nach Ballot's Analysen dieselbe Zusammensetzung zu haben scheint, wie der in Kali ungelöste Körper.

Er wurde zusammengesetzt gefunden (C = 75,12 aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	36,71	15	36,901
Wasserstoff	5,00	24	4,904
Stickstoff	5,76	2	5,798
Sauerstoff	52,53	16	52,397.

Dass dieser Körper Salpetersäure enthält, ist bekannt durch die Art, wie er verbrennt. Er muss also aus $C^{15}H^{24}O^{11} + \ddot{N}$ bestehen; ob er ein Wasseratom enthält, wie die Anzahl von Sauerstoffatomen andeutet, ist nicht zu entscheiden.

Nach Ballot wird er so gebildet, dass aus 10 Atomen Stärke = 10 $(C^{6}H^{10}O^{5})$ 2 Atome $\dot{H}$ austreten und an deren Stelle 4 $\ddot{N}$ eintreten, um 4 Atome Xyloïdin zu bilden. Wiewohl diese

Aequation mit der Atomzahl übereinstimmt, so setzt sie doch voraus, dass 4 Atome Salpetersäure 4 Atome Sauerstoff abgeben, für deren Verwendung sie keine Rechenschaft gibt.

Pelouze's Untersuchung schien darzulegen, dass das Xyloïdin aus 1 Atom Lignin und 1 Atom Salpetersäure bestehe, aber er bestimmte nicht die Atomzahl, welche er in dem Lignin enthalten glaubt, und er hat davon keine Analyse mitgetheilt. Aber wenn auch das Atomgewicht des Lignins zu $C^5H^4O^2$, zu $C^6H^8O^4$ oder zu $C^{12}H^{16}O^8$ genommen wird, so stimmt doch die Ansicht nicht mit der hier angeführten Analyse überein.

Die Sache muss also bis auf Weiteres als ein Gegenstand einer vollständigeren Erforschung angesehen werden.

Inulin.

Crooekewit*) hat in Bezug auf die im Jahresb. 1842, S. 327, angeführten Untersuchungen von Parnell, wonach es verschiedene Arten von Inulin zu geben schien, in Mulder's Laboratorium und unter dessen Leitung eine Untersuchung des Inulins vorgenommen, welche auf eine interessante Weise diesen Gegenstand aufgeklärt hat. Parnell's Versuche sind richtig, aber das Inulin hat die Eigenschaft, durch Behandlung mit Wasser theils 1 Atom von diesem aufzunehmen, und theils sich durch die Wärme in einen nicht krystallisirenden Zucker umzuwandeln. 15stündiges Kochen reicht hin, dasselbe ganz und gar in diesen Zucker zu verwandeln. Bei einer unvollständigen Verwandlung bleibt der

*) Scheik. Onderzoekingen etc. 3 Stuk.

Rest von Inulin in dem Zucker aufgelöst oder damit verbunden. Das reine, wasserfreie Inulin besteht aus $C^{12}H^{20}O^{10}$, und das wasserhaltige aus $2(C^{12}H^{20}O^{10}) + \dot{H}$. Aber bei der Bereitung des Inulins aus verschiedenen Pflanzen geschieht es, dass beide durch die Bereitungsmethode gemengt erhalten werden, und wird dann ein solches Gemenge analysirt, so erhält man ein Resultat, welches mit keiner von beiden Formeln übereinstimmt. Das Inulin in der Wurzel von Dahlia scheint von Anfang an wasserhaltig zu sein, und es ist aus diesem Grunde viel löslicher. Das Inulin in trocknen Wurzeln von Inula Helenium und Leontodon Taraxacum ist ebenfalls wasserhaltig; aber wendet man diese Wurzeln frisch an, so erhält man es wasserfrei. Wird es einige Male in siedendem Wasser aufgelöst, und lässt man es daraus absetzen, so mengt es sich immer mehr mit wasserhaltigem Inulin, und es wird in demselben Verhältnisse leichter löslich.

Die Zusammensetzung des Inulins ist weit leichter zu verändern, wie die der Stärke. Es reducirt leicht die Salze von Silber und Kupfer, selbst die von Blei. Wird eine warme Lösung von Inulin mit einem Gemenge von Bleizucker und kaustischem Ammoniak gefällt und der Niederschlag auf ein Filtrum genommen, so sieht man nach einigen Stunden eine Menge von grauen Punkten darin, welche sich bei der Untersuchung als reducirtes Blei auswiesen.

Aber das Bleioxyd so wie Basen im Allgemeinen üben noch eine andere Wirkung auf Inulin aus; sie verwandeln dasselbe nämlich theilweise oder vollständig in Glucinsäure, und daher erhält

man bei der Analyse der Bleiniederschläge so variirende Resultate, weil sie aus glucinsaurem Bleioxyd gemengt mit Inulinbleioxyd in verschiedenen Verhältnissen bestehen. Zersetzt man einen solchen Niederschlag im Wasser durch Schwefelwasserstoffgas, so löst sich das Abgeschiedene in demselben auf, und man erhält von ganz wenig Inulin viel Glucinsäure, die während des Trocknens partiell in Apoglucinsäure übergeht (Jahresb. 1842. S. 454.)

Das Inulin kann nicht in Xyloïdin verwandelt werden.

Vegetabilisches Elfenbein.

Bei einer südamerikanischen, den Palmen verwandten Pflanze, Phytelephas macrocarpa, bilden die Cotyledonen in den Fruchtknoten beim Reifen einen weissen harten Körper, der zu schönen, polirten Sachen verarbeitet wird, und der dem Elfenbein vollkommen ähnlich ist, wovon die Pflanze ihren Namen bekommen hat. Dieser Körper ist von Mulder *) analysirt worden, welcher gefunden hat, dass sich seine Zusammensetzung durch $C^{24}H^{24}O^{11}$ oder durch $2(C^{12}H^{30}O^{10}) + \dot{H}$ ausdrücken lässt.

Fette Oele.

Zur Untersuchung der im Handel vorkommenden fetten Oele auf Verfälschung mit wohlfeileren hat Heidenreich **) einige Methoden angegeben, die nachher von Penot ***) geprüft und als brauchbar erkannt worden sind. Diese Proben bestehen darin:

1. dass man ein wenig von dem Oel auf einem Uhrglase oder einer kleinen Porcellanschale er-

*) Privatim mitgetheilt.

**) Journ. f. pract. Chem. XXVI, 429.

***) Das. S. 436.

hitzt, wodurch das Oel einen Geruch ausstösst, der von dem des reinen Oels verschieden ist, und der häufig Leinöl, Fischthran u. s. w. erkennen lässt.

2. Dass man 10 bis 20 Tropfen von dem Oel auf ein Uhrglas bringt, mitten darauf einen kleinen Tropfen concentrirter Schwefelsäure fallen lässt, und während der darauf folgenden 15 Minuten die Farbenveränderungen beobachtet, welche sich dadurch in dem Oel verbreiten, zu welchem Behuf eine tabellarische Uebersicht von dem Verhalten der gewöhnlicheren Oele mitgetheilt worden ist.

3. Dass man die Säure mit dem Oel durchrührt und die dabei entstehenden Farbenveränderungen beobachtet.

4. Dass man das specif. Gewicht bei einer bestimmten Temperatur bestimmt, wodurch sich eine Einmengung von schwereren oder leichteren Oelen sicher zu erkennen gibt.

In Betreff der Einzelheiten muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Bleichung der Oele.

Payen*) hat eine in England angewandte Bleichungsmethode des Palmöls beschrieben, die sich auch auf alle Oele anwenden lässt, welche nicht gar zu rasch ranzig werden. Sie besteht darin, dass man das Oel sich in einem flachen Gefäss, worin Wasser befindlich ist, welches durch ein hineingeführtes, von einem Dampfkessel ausgehendes Schlangenrohr beständig in einer Temperatur von + 100° erhalten wird, dünn darauf ausbreiten lässt, während Luft und Sonnen-

*) Journ. de Ch. Med. VIII, 121.

licht gemeinschaftlich darauf einwirken, wodurch die Bleichung in 10 bis 15 Stunden stattfindet.

Oel aus Madia sativa.

Riegel*) hat eine chemische Untersuchung des Oels aus dem Saamen von Madia sativa mitgetheilt.

Es ist tief gelb, hat dicke Consistenz, einen eigenthümlichen schwachen Geruch und einen milden fetten Geschmack. Das specif. Gewicht des rohen Oels ist bei + 15° = 0,935 und das des gereinigten = 0,9286. Es absorbirt allmälig Sauerstoff aus der Luft und trocknet. Im Verlauf von 5 Monaten hatte es 150 Vol. Sauerstoffgas auf und an Consistenz zugenommen. Es wird allmälig, wie Leinöl, zähe, wenn man es mehrere Monate lang in dünner Schicht der Luft aussetzt. Es erstarrt erst bei — 22,5 (nach Winckler zwischen — 10° und 12°). Es löst sich in 30 Theilen kalten und 6 Th. siedenden Alkohols. In Aether ist es leicht auflöslich.

Es brennt in Lampen gut ohne den Docht zu verstopfen. In der Argand'schen Lampe brennt es mit klarem Licht. Mit 1 bis 2 Proc. Schwefelsäure gemengt, gibt es einen ähnlichen dunkelgrünen Niederschlag wie Rüböl, und es kann dadurch gereinigt werden, aber das Wegnehmen der überflüssigen Säure mit Kreide gibt kein gutes Resultat. (Es dürfte wohl hier, wie im Allgemeinen, am besten sein, das geklärte Oel mit einer Lösung von Seignettesalz, erhalten durch Sättigung einer Lösung von kohlensaurem Natron mit Weinstein, zu schütteln, wodurch die Schwefelsäure weggenommen wird, ohne dass die darin

*) Pharmac. Centralbl. 1842, S. 332.

Erdmann legt keinen besonderen Werth auf diese Analysen und vielleicht ist das eine = $C^{34}H^{64}O^{2}$ und das andere = $C^{34}H^{66}O^{2}$, also nur durch 1 Aequivalent Wasserstoff verschieden, welches in dem letzten mehr enthalten ist. Durch Behandlung mit Salpetersäure entsteht ein neuer Körper, der von beiden derselbe ist. Dieser Körper bildet sich durch Kochen mit Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke; und er erstarrt beim Erkalten zu einer spröden, wachsähnlichen Masse. Weitere Eigenschaften sind nicht angegeben worden. Nach der Analyse besteht er aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	77,25	68	77,30
Wasserstoff	12,22	128	12,10
Sauerstoff	10,53	7	10,60

Mit concentrirter Salpetersäure werden sie in einen weichen, wachsartigen Körper verwandelt.

Bromeis*) hat gezeigt, dass sich die drei gewöhnlichen fetten Säuren, wenn man sie bei einer nicht gar zu starken Hitze mit braunem Bleioxyd zusammenschmilzt, mit dem überschüssigen Sauerstoff aus dem Superoxyd vereinigen, ohne Kohlensäure oder Wasser abzugeben, und ein Bleisalz hervorzubringen von einer eigenthümlichen Säure, die das Radical der angewandten Säure, aber 1 Atom Sauerstoff mehr enthält. Seine Versuche wurden hauptsächlich mit Margarinsäure angestellt, welche eine Säure gab = $C^{34}H^{66}O^{4}$. Diese Versuche werden weiter fortgesetzt.

---

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLII, 70.

Laurent*) hat einige Bemerkungen mitgetheilt, die die von ihm angegebene Zusammensetzung der Lipinsäure (Jahresb. 1839, S. 341), eine von den Säuren betreffen, welche aus Oelsäure durch Salpetersäure hervorgebracht werden. Seine frühere Formel $C^5H^8O^5$, reducirt zu $C^5H^6O^4 + \dot{H}$, ist in so fern unrichtig, als die krystallisirte Säure 2 Atome Wasser enthält und also $= C^5H^6O^3 + 2\dot{H}$ ist, von denen sie beim Erhitzen das eine verliert, worauf sie sich als $C^5H^6O^3 + \dot{H}$ sublimirt. Ihre Salze bestehen nach seinen neuen Versuchen aus $\dot{R} + C^5H^6O^3$.

Lipinsäure.

Marsson**) hat im Liebig's Laboratorium das feste Fett aus Lorbeeren untersucht, welches sich aus einer siedend filtrirten Abkochung der pulverisirten Lorbeeren mit Alkohol absetzt. Dabei fand er keine Spur von dem von Bonastre beschriebenen Körper (Jahresb. 1826, S. 263), welcher daraus anschiessen sollte, und welchen derselbe Laurin genannt hat. Derselbe Körper ist indess auch von Ricord-Madiana aus den Beeren von Laurus persica erhalten worden (Jahresb. 1831, S. 230).

Lorbeeröl und Lorbeertalgsäure.

Bei Marsson's Versuchen schieden sich Krystallflocken von einem eigenthümlichen festen Fett ab, die der Gegenstand seiner Untersuchung wurden. Man kocht die Beeren mit neuem Alkohol aus, bis derselbe beim Erkalten nichts mehr absetzt, nimmt das abgesetzte weissgelbe Fett auf ein Filtrum, und wäscht die Mutterlauge mit kaltem Alkohol davon ab.

*) Journ. f. pract. Chem. XXVII, 316.

**) Ann. de Ch. und Pharm. XLI, 329.

salz ist ein weisser, voluminöser Niederschlag, der sich, wohl ausgewaschen, nicht im Sonnenlicht schwärzt.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Säure mit der des Talgs, so zeigt sich der letztere bestehend aus:

1 Atom Lorbeertalgsäure $= 24C + 46H + 3O$
1 Atom Basis $= 3C + 4H + O$
$= 27C + 50H + 4O.$

Kokkeltalg und dessen Säure.

Francis*) hat in Liebig's Laboratorium das talgähnliche Fett aus Kokkelkörnern (Cocculus indicus) untersucht. Aus den Kokkelkörnern wird es auf die Weise frei von den übrigen Bestandtheilen derselben erhalten, dass man sie pulverisirt, 3 bis 4 Mal mit Alkohol extrahirt, oder so lange als sich noch etwas auflöst. Dann wird der Rückstand ausgepresst, getrocknet und warm mit Aether behandelt, in welchem sich der Talg auflöst, der beim Verdunsten des Aethers in dendritischen Krystallen anschiesst, die ein schönes und glänzendes Ansehen haben. Man löst sie dann ein Paar Mal in siedendem wasserfreien Alkohol, worin sie schwer auflöslich sind, und aus dem sie sich beim Erkälten in Körnern oder Flocken abscheiden, die nach dem Trocknen eine matte, weisse Farbe haben. Diesen Talg hat Francis *Stearophanin* genannt (von *στεαρ* Talg und *φαινω* ich leuchte, d. h. Leuchttalg), weil die daraus erhaltene Talgsäure vorzüglich glänzende Krystalle bildet, und dieselbe daher den Namen *Stearophansäure* erhalten hat. Wir wollen sie *Kokkeltalg* und *Kokkeltalgsäure* nennen.

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLII. 254.

Der Kokkeltalg schmilzt zwischen $+35^0$ und 36^0, und erstarrt amorph mit unebener, wellenförmiger Oberfläche. Man muss ihn lange Zeit im Wasserbade geschmolzen erhalten, um ihn völlig von anhängendem Alkohol befreit zu bekommen. Er lässt sich nicht zu Pulver reiben und ist dem Wachs sehr ähnlich. Er wird durch verdünnte Kalilauge schwierig verseift, aber sehr leicht durch Zusammenschmelzen mit Kalihydrat und wenig Wasser. Bei der trocknen Destillation gibt er Acrolein, eine feste fette Säure und ein wasserhaltiges Liquidum, aber keine Fettsäure. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	76,81	38	77,24
Wasserstoff	12,19	72	12,04
Sauerstoff	11,10	4	10,72.

Hier wurden 0,42 Kohlenstoff zu wenig erhalten. Eine andere Analyse gab nur 76,69.

Die *Kokkeltalgsäure* wird aus der Verbindung mit Kali erhalten, nachdem diese durch Kochsalz abgeschieden worden ist, wenn man sie wieder in Wasser auflöst und daraus in der Wärme durch Salzsäure abscheidet, wobei die Säure schmilzt und sich oben auf ansammelt.

Die fette Säure wird dann mit neuen Portionen Wasser ausgekocht, um sie von Rückständen der Mutterlauge zu befreien. Die Säure erstarrt beim Erkalten zu einer krystallisirten Masse, die man in schwachem, warmen Alkohol auflöst, aus dem sie in feinen glänzenden Nadeln anschiesst, welche, nachdem sie durch Pressen von darin zurückgehaltenem Alkohol befreit worden sind, getrocknet werden. Sie besitzt einen starken Perl-

mutterglanz, schmilzt bei + 68° und erstarrt beim Erkalten in sternförmig gruppirten Nadeln, ähnlich der Krystallisationsweise des Wawellits. Sie lässt sich leicht zu Pulver reiben, ist leichtlöslich in schwachem warmen Alkohol und setzt sich beim Erkalten fast vollständig daraus wieder ab. Die Lösung reagirt stark sauer.

Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Die freie Säure.			Das Silbersalz.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	75,84	35	76,04	54,51	35	54,94
Wasserstoff	11,98	70	12,51	8,86	68	8,78
Sauerstoff	12,18	4	11,75	6,76	3	6,23
Silberoxyd	—	—	—	29,87	1	30,05.

Nach dieser Berechnung ist die Säure = $\dot{H} + C^{35}H^{68}O^{5}$, und in dem Silbersalz ist das $\dot{H}$ durch $\dot{A}g$ ersetzt. Aber ich bemerke, dass auch hier, ungeachtet ich von den angeführten analytischen Resultaten zur Mittheilung das ausgewählt habe, welches den meisten Kohlenstoff gegeben hat, der Kohlenstoffgehalt doch nicht mit der Formel übereinstimmt, indem diese mehr voraussetzt.

Ein so constanter Fehler in allen Verbindungen, deren Analysen mit Sorgfalt gemacht zu sein scheinen, zeigt, dass man mit der Zusammensetzungsformel dieser Säure noch nicht aufs Reine gekommen zu sein scheint. Inzwischen muss ich hinzufügen, dass Francis auch eine Analyse des kokkeltalgsauren Aethyloxyds gemacht hat, welche gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	77,01	39	77,11
Wasserstoff	12,69	78	12,51
Sauerstoff	10,30	4	10,38,

$= C^4H^{10}O + C^{55}H^{68}O^5$, wo also das Resultat der Analyse untadelhaft zu der für die Säure berechneten Formel passt.

Das *Natronsalz* wurde dadurch erhalten, dass er die Säure in einer Lösung von kohlensaurem Natron im Ueberschuss auflöste, was unter Entwickelung von Kohlensäuregas geschah, die Lösung verdunstete bis zur Trockne, den Rückstand zu einem feinen Pulver zerrieb, und dieses mit wasserfreiem Alkohol auskochte, welcher das kohlensaure Natron zurückliess. Die Lösung war vollkommen klar und erstarrte zu einer Gelatina. Lässt man diese zuerst auf einem Filtrum abtropfen und dann zwischen Löschpapier trocknen, so verwandelt sie sich in ein Gewebe von langen prismatischen Krystallen, die starken Perlmutterglanz besitzen. Das Salz gibt mit sehr wenigem Wasser eine steife Gelée. Durch mehr Wasser wird es in ein saures krystallinisches Salz zersetzt, welches schwierig niedersinkt und der Lösung ein trübes Ansehen gibt.

Das *Silberoxydsalz* wird aus der Lösung des vorhergehenden in schwachem Alkohol durch neutrales salpetersaures Silberoxyd niedergeschlagen. Es ist sehr voluminös, sinkt aber leicht zu Boden. In der Flüssigkeit wird es durch Licht leicht purpurfarbig, aber nach dem Trocknen scheint es nicht dadurch verändert zu werden. Es löst sich leicht in Ammoniak.

Vergleicht man die Zusammensetzung des Talgs mit der der Säure, so zeigt sich hier ein ähnliches Verhältniss, wie bei dem Lorbeertalg.

1 Atom Kokkeltalgsäure $= 35C + 68H + 3O$
1 Atom Basis . . . . . . $= 3C + 4H + O.$
$= 38C + 72H + 4O.$

Glycerin. Ich erwähnte im letzten Jahresberichte, S. 286, dass man dies als die Zusammensetzung des Glycerins betrachte, was nun durch die Analyse mehrerer Talgarten gerechtfertigt zu sein scheint. Aber ist dies richtig oder nicht? Dies müsste wohl erst untersucht werden, ehe man es annimmt. Lecanu war der erste, welcher diese Ansicht, bei seiner Analyse des Hammeltalgs (Jahresbericht 1836, S. 456) anwandte. Chevreul's Analyse des Glycerins in dem Zustande, worin es nichts mehr im luftleeren Raume über Schwefelsäure an Gewicht verliert und in welchem es ein specif. Gewicht $= 1{,}27$ hatte, stimmt untadelhaft mit der Formel $C^3H^4O + \dot{H}$ überein. Aber nachher wurde das Glycerin von Pelouze analysirt, der damit die Glycerinschwefelsäure hervorbrachte, deren Kalksalz ebenfalls analysirt wurde. Pelouze's Analyse stimmt vollkommen mit der Formel überein, welche aus Chevreul's Analyse gebildet wurde, aber seine Analyse des glycerinschwefelsauren Kalks legte dar, dass die Schwefelsäure darin mit $C^6H^{14}O^5$ gepaart und dass also die Formel für das flüssige Glycerin $= C^6H^{14}O^5 + \dot{H}$ ist. Aus der Glycerinschwefelsäure wurde das Glycerin leicht wieder frei hergestellt, wobei die Säure gegen das Wasseratom gewechselt wurde. Da wir, so weit unsere Erfahrung reicht, niemals gefunden haben, dass Wasser als Wasser in den Paarling einer solchen Säure eintritt, so muss das Glycerin $C^6H^{14}O^5$

enthalten, und nicht $C^6H^8O^2 + 3H$ sein. Das Glycerin und die in den fetten Oelen und Fetten enthaltene Salzbase sind also nicht einerlei Körper. Die letztere hat sich bei der Abscheidung von der Säure mit den Bestandtheilen des Wassers vereinigt und einen neuen Körper, das Glycerin hervorgebracht, gleichwie auf dieselbe Weise Aethyloxyd Weinalkohol, und Methyloxyd Holzalkohol hervorbringt, wodurch die Analogie zwischen der Zusammensetzungsart der Oele und der Aetherarten, welche Chevreul schon von Anfang an nachgewiesen hatte, noch vergrössert wird.

Pelouze und Liebig haben bei ihrer gemeinschaftlichen Analyse des Stearins (Jahresber. 1838, S. 371, darzulegen gesucht, dass das Stearin eine Verbindung von 2 Atomen Talgsäure mit 1 Atom Glycerin und 2 Atomen Wasser sei. Aber da durch die Analyse der Talgsäure, welche nachher unter Liebigs Leitung von Redtenbacher (Jahresber. 1842, S. 286) angestellt wurde, eine andere Formel für diese Säure erhalten worden ist, welche 2 Atome Kohlenstoff weniger aufnimmt, so gibt die Berechnung ihrer Analyse des Stearins keine Veranlassung mehr zu einer solchen Ansicht. Ausserdem will es aus den variirenden Kohlenstoffgehalten der von ihnen gemachten 8 Analysen, welche 75,542 bis 77,13 gaben, scheinen als wäre es ihnen nicht vollkommen geglückt, den ganzen Kohlenstoffgehalt zu verbrennen, was bei Analysen sehr kohlenstoffreicher Körper, zu denen Kupferoxyd allein als Verbrennungsmittel angewendet wird, ein gewöhnlicher Uebelstand ist. Die wahrscheinlichste Ansicht von der Zu-

sammensetzung des Stearins ist, dass darin 1 Atom Talgsäure mit 2 Atomen von der Basis verbunden ist. Vergleicht man dann die von ihren Analysen, welche den meisten Kohlenstoff gegeben hat, und Lecanu's Analyse, beide berechnet nach C = 75,12, mit dieser Ansicht, so fällt die Vergleichung auf folgende Weise aus:

	L. und P.	Lecanu.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	76,522	76,684	74	77,648
Wasserstoff	12,328	12,387	140	12,564
Sauerstoff .	11,150	10,929	7	9,788;

$$\begin{aligned} \text{Oder 1 Atom Talgsäure} &= 68\,C + 132\,H + 5\,O \\ \text{2 Atome } C^3H^4O &= 6\,C + 8\,H + 2\,O \\ &= 74\,C + 140\,H + 7\,O. \end{aligned}$$

Inzwischen setzt dies voraus, dass ungefähr 1 Procent vom Gewicht der Säure an Kohlenstoff der Verbrennung entgangen ist. Nimmt man anstatt des einen von den Basenatomen 1 Atom Wasser an, so macht dies in dem procentischen Gehalt einen so geringen Unterschied, dass es sich schwerlich beweisen lassen möchte, was als das richtige angesehen werden muss.

Da die Base in den fetten Oelen nicht Glycerin ist, so sieht man leicht die Ursache ein, warum man dasselbe niemals weder mit den fetten Säuren noch mit andern Säuren hat wieder vereinigen können. Da sich, wie es der Fall zu sein scheint, die fetten Oele eben so wenig, wie die Aetherarten, durch doppelte Auswechselung mit anderen Salzen zersetzen lassen, so wird es nicht so bald möglich werden, Verbindungen dieser Basis mit anderen Säuren darzustellen, als womit es die organische Natur verbunden darbietet.

Um diesen Gegenstand im Reden und Schreiben mit Leichtigkeit abhandeln zu können, muss die Base in den fetten Oelen einen eigenen Namen haben. Ich proponire, ihr Radical, C^5H^4, *Lipyl*, von λίπος, Fett, und die Base *Lipyloxyd* zu nennen.

Die Verwandlung des Lipyloxyds in Glycerin ist nicht völlig analog der Verwandlung des Aethers in Alkohol, indem sich 2 Atome Lipyloxyd mit den Bestandtheilen von 3 Atomen Wasser zu 1 Atom Glycerin $= C^6H^{14}O^5$ vereinigen, was nachher 1 Atom unzersetztes Wasser bindet zu $C^6H^{14}O^5 + \dot{H}$; dass aber in dem Verhalten des Glycerins und dem des Alkohols verschiedene Aehnlichkeiten liegen, werde ich weiter unten bei Redtenbacher's merkwürdigen Versuchen über das Acrolein darlegen.

Veränderung des Glycerins in der Luft.

De Jongh *) hat gezeigt, dass sich das Glycerin, wenn man es in Wasser auflöst und die Lösung verdunstet, partiell verändert und einen gefärbten Körper hervorbringt, der sich daraus durch basisches essigsaures Bleioxyd oder durch Digestion mit Bleioxyd niederschlagen lässt. Wird dieser Niederschlag lange gewaschen, so zieht das Bleioxyd Kohlensäure an, und es löst sich eine weniger bleihaltige Verbindung auf. Ein Paar Mal gewaschen, dann ausgepresst und in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, bekommt man eine farblose Flüssigkeit, die während der Verdunstung gelb wird, dann braun, und braune Tropfen auf der Oberfläche absetzt, während zuletzt ein brauner durchsichtiger Rückstand bleibt,

*) Scheik. Onderzoek. 4 Stuk, p. 380.

wird. Beide sind sublimirbar und lösen sich in siedendem Wasser und in Alkohol, und die warme concentrirte Lösung erstarrt krystallinisch beim Erkalten.

Oleum Cumini giebt Essigsäure und zwei andere Säuren, die ebenfalls schwer löslich in Wasser und krystallisirend sind. Die eine davon wird unter + 70° gebildet und ist *Cyminsäure* genannt worden; sie ist geschmacklos, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt in lanzettenförmigen Blättern, schmilzt bei 115° und sublimirt sich darüber. Die andere ist *Cuminocuminsäure* genannt worden; sie bildet sich, nachdem die erstere abgeschieden worden ist, durch Kochen der Flüssigkeit; sie sublimirt sich ohne zu schmelzen, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, und wird nicht durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt. Diese vier Säuren werden wohl noch analysirt und genauer beschrieben werden.

Oleum Carvi gibt Essigsäure und eine andere Säure, die nicht isolirt werden konnte, weil der grösste Theil derselben durch die Chromsäure zerstört wurde.

Zimmetöl verwandelt sich in Essigsäure und Benzoësäure. (Auch in Bittermandelöl nach Marchand).

Oleum Tanaceti bringt gewöhnlichen Campher in nicht unbedeutender Menge hervor.

Terpenthinöl. Weppen*) hat das Terpenthinöl auf ähnliche Weise behandelt und das Gemenge destillirt. Das übergegangene Wasser enthielt Ameisensäure.

---

*) Ann. d. Chem. und Pharm. XLI, 294.

Bei der Digestion des Terpenthinöls mit Bleioxyd in gelinder Wärme erfolgte starke Sauerstoff-Absorption, und die Masse wurde braun. Nach einer eine Zeitlang fortgesetzten Digestion hatte sie sich wieder in ein klares Oel und in eine voluminöse, gelbe, ungelöste Masse, in welche das Bleioxyd verwandelt worden war, geschieden. Wird das Oel abgegossen und der Rückstand so lange mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, als derselbe noch Terpenthinöl daraus aufnimmt, so bleibt eine gelbe Bleiverbindung übrig, die nach Zersetzung durch Schwefelwasserstoff in Wasser, welches nichts daraus auflöst, an Alkohol einen darin löslichen, elektronegativen Körper abgibt, welcher bei freiwilliger Verdunstung in der Sonnenwärme daraus in feinen, farblosen Krystallen anschiesst, der aber bei rascher Verdunstung eine braune zähe Masse bildet.

Diese Krystalle wurden in Wöhler's Laboratorium von Kolbe analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	54,00	18	53,95
Wasserstoff	6,93	28	6,85
Sauerstoff	39,07	10	39,20

$= C^{18}H^{26}O^{9} + \dot{H}$. Die Auflösung dieses Körpers in Alkohol wird durch Wasser gefällt, und sie bildet unlösliche Metallverbindungen, wenn man sie mit aufgelösten Metallsalzen vermischt. Der durch Alkohol noch feuchte und angezündete Bleiniederschlag verglimmt zuletzt und lässt metallisches Blei zurück.

Weppen erklärt, dass dieser Körper offenbar

ein anderer sei, wie die von Bromeis aus Terpenthinöl durch Salpetersäure hervorgebrachte Säure. Vergleicht man Bromeis's Analyse (Jahresb. 1843. S. 301.) mit der hier angeführten von Kolbe, so erkennt man sie völlig übereinstimmend, und die durch die Sättigungscapacität bestätigte Formel des Ersteren $= C^{14} H^{18} O^{7} + \dot{H}$ fällt ganz mit der hier angeführten Analyse zusammen.

Man hat also allen Grund, beide als isomerisch zu betrachten.

Weppen erklärt die Veränderung so, dass von 2 At Terpenthinöl mit

10 At. O	$= 20C + 32H + 14O$
abgehen 1 At. Ameisensäure	
und 1 At. $\dot{H}$	$= 2C + 4H + 4O$
übrig bleibt die neue Säure	$= 18C + 28H + 10O.$

Aber sie geschieht eben so wahrscheinlich auf folgende Weise:

Von 2 At. Terpenthinöl und	
20 At. O	$= 20C + 32H + 20O$
gehen ab 3 At. Ameisensäure	
und 3 At. $\dot{H}$	$= 6C + 12H + 12O$
übrig bleibt 1 At. wasserhaltige Säure	$= 14C + 20H + 8O.$

Das eine kann eben so richtig sein, wie das andere.

Die hier angeführte Säure scheint sich nicht aus Terpenthinöl auf Kosten der Luft und des Wassers zu bilden ohne den Einfluss einer Basis. Als Beweis dafür wird folgendes angeführt.

Kocht man gewöhnlichen, nicht rectificirten Terpenthinspiritus mit Wasser und Talkerde, so

wird ein saurer Körper ausgezogen, dessen Talkerdesalz sich in dem Wasser auflöst. Aus dieser Lösung schlägt neutrales essigsaures Bleioxyd eine Bleiverbindung nieder, und wenn hierdurch kein Niederschlag mehr entsteht, so bildet basisches essigsaures Bleioxyd einen neuen, der nicht untersucht wurde.

Der erste von diesen Niederschlägen wurde von Kolbe analysirt, der inzwischen keinen besonderen Werth auf diese Analyse legt, welche die Formel $\dot{P}b + C^{28}H^{42}O^{9}$ gab. Wenn sich diese durch $\dot{P}b + C^{14}H^{18}O^{7} + 2\dot{H}$ ausdrücken liesse, so hätte diese Verbindung immer dasselbe Radical, wie die vorhergehende. Man sieht, dass dieser Gegenstand wohl verdient ausführlicher untersucht zu werden.

Dragonöl.

Ich führte im Jahresberichte 1842, S. 345, einige Resultate von Versuchen an, die von Laurent mit dem Dragonöl angestellt worden waren. Diese Versuche sind nun ausführlicher bekannt gemacht worden [*]), und ich will hier über sie berichten.

Das aus den Blättern von Artemisia Dracunculus mit Wasser frisch abdestillirte Dragonöl wird durch Chlorcalcium von Wasser befreit und darauf im Oelbade für sich rectificirt. Es beginnt zu sieden bei $+ 200^{0}$ und der Siedepunkt steigt bis zu $+ 206^{0}$; dann wird die Vorlage gewechselt und zu destilliren fortgefahren, so lange sich der Siedepunkt gleich bleibt; gegen das Ende fängt er wieder an zu steigen, und es wird die Vorlage wieder gewechselt.

*) Journ. f. pract. Ch. XXVII, 232.

setzt sich eine grosse Menge von rhombischen Tafeln ab. Schiessen statt dessen Nadeln an, so enthält die Flüssigkeit freie Säure und muss mit Ammoniak gesättigt werden, worauf man das Salz auflöst und umkrystallisirt. Dasselbe Salz schiesst auch zuerst an, wenn man Alkohol als Lösungsmittel anwendet. Diese rhombischen Tafeln sind dragonsaures Ammoniak, welches durch ein oder ein Paar Mal wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wird.

Um aus diesem Salz die Säure abzuscheiden, löst man es in einem siedenden Gemeng von Alkohol und Wasser, und setzt der Lösung eine hinreichende Menge von Salpetersäure hinzu. Beim Erkalten schiesst dann die Dragonsäure in Nadeln daraus an, die man dadurch reinigt, dass man sie in siedendem Alkohol auflöst und noch ein Mal umkrystallisirt, oder noch besser dadurch, dass man die Säure zuerst sublimirt und nachher mit Alkohol umkrystallisirt.

Die Dragonsäure schiesst in farblosen, schiefen, rhombischen Prismen mit Winkeln von 114° und 66° an, die 1 bis 2 Zoll Länge und völlig ausgebildete Kanten haben, und glänzend sind. Die scharfen Kanten sind gewöhnlich abgestumpft, und das Prisma hat zwei Hauptendflächen, die von drei kleineren begleitet werden.

Sie ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei + 175° und erstarrt zu einer nadelförmig angeschossenen Masse. Sie lässt sich unverändert sublimiren in schneeweissen Nadeln, kann in der Luft angezündet werden und brennt dann mit einer etwas russenden Flamme. Sie ist fast ganz unlöslich in kaltem Wasser, und siedendes Was-

ser löst ein wenig davon auf. Von Alkohol und von Aether wird sie leicht aufgelöst und die Lösung röthet Lackmuspapier.

Chlor, Brom und Salpetersäure verwandeln sie in andere Verbindungen, auf die wir wieder zurückkommen.

Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	63,07	16	63,15
Wasserstoff	5,29	16	5,26
Sauerstoff	31,64	6	31,59

$= C^{16}H^{14}O^{5} + \dot{H}$, worin nach den Versuchen, welche Laurent mit den Salzen der Säure mit Silberoxyd und mit Baryt angestellt hat, das $\dot{H}$ gegen 1 Atom Silberoxyd oder Baryt ausgewechselt wird.

Aus 1 Atom Dragonöl entstehen also 2 Atome wasserhaltiger Dragonsäure dadurch, das 10 Atome Wasserstoff zu Wasser oxydirt und 3 Atome Sauerstoff auf Kosten der Salpetersäure aufgenommen werden. Laurent scheint aus diesem Grunde das Atomgewicht doppelt so gross und die Säure als eine zweibasische Säure zu betrachten, was wohl hier durchaus unmotivirt ist*).

Das *Kalisalz* krystallisirt in rhombischen oder 6seitigen Tafeln, das *Natronsalz* in Nadeln und das *Ammoniumoxydsalz* in Tafeln, die einem ge-

---

*) Er hat jedoch nachher an einem anderen Orte angezeigt, dass er die Säure für *ein*basisch halte, aber er hat sie in dieser Abhandlung als *zwei*basisch betrachtet, um Brüche in den Producten ihrer Metamorphosen zu vermeiden (Revue scientifique et industrielle de Dr. Quesneville X, 364).

raden Prisma mit rhombischer Basis von 84° und 96° angehören. Das letztere Salz ist wasserfrei und lässt im luftleeren Raume zwischen + 80° und 99° freie Dragonsäure zurück. Das *Barytsalz* ist schwerlöslich, aber es schlägt sich nicht sogleich nieder, sondern es setzt sich erst nach einigen Minuten in rhombischen Blättern ab. Das *Strontiansalz* setzt sich auf dieselbe Weise in rechtwinkligen oder sechsseitigen Blättern ab. Das *Kalksalz* schlägt sich aus einer concentrirten Lösung sogleich, aus einer verdünnteren, gleichwie die vorhergehenden, zuerst in Nadeln und darauf in rechtwinkligen Blättern nieder. Das *Talkerdesalz* fällt nicht nieder. Das *Thonerdesalz* scheidet sich aus einer verdünnten Lösung in feinen glänzenden Nadeln ab. Das *Manganoxydulsalz* fällt allmälig in Krystallen nieder. Das *Eisenoxydsalz* bildet gelbe, mikroskopische Nadeln. Das *Zinkoxydsalz* ist ein weisser Niederschlag. Die *Salze von Kobalt und Nickel* fallen nicht nieder. Das *Kupferoxydsalz* ist ein blauweisser Niederschlag. Die *Salze von Bleioxyd, Quecksilberoxyd und Silberoxyd* schlagen sich aus einer warmen Flüssigkeit in feinen mikroscopischen Nadeln nieder.

Dragonsalpetersäuren. Bei der Bildung der jetzt angeführten Säure wird ein Theil von derselben auf die Weise zerstört, dass sich 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff daraus zu Wasser vereinigen, so dass von ihr $C^{16}H^{12}O^{4}$ übrig bleibt, was zum Paarling für die Salpetersäure wird, wodurch dann die *Dragonsalpetersäure* entsteht. Diese gepaarte Säure vereinigt sich dann wiederum mit 1 Atom wasserhaltiger

Dragonsäure zu einer Doppelsäure, und die Verbindung der Dragonsäure mit der Dragonsalpetersäure gibt Doppelsalze, zu 1 Atom von jeder, sowohl mit Wasser, als auch mit anderen Basen.

Dragonsalpetersäure.

Die Mutterlauge, aus der dragonsaures Ammoniak angeschossen ist, enthält ein sehr leicht lösliches Doppelsalz von der Dragonsäure und der Dragonsalpetersäure mit Ammoniak, woraus die Doppelsäure erhalten wird. Wird diese Lösung mit Salpetersäure vermischt, so scheidet sich daraus die Doppelsäure ab, welche, nachdem sie gewaschen worden ist, eine halbe Stunde lang im Sieden mit Salpetersäure behandelt wird. Aus der erkaltenden Flüssigkeit schiesst dann die Dragonsalpetersäure an, die man gut abwäscht, darauf in siedendem Alkohol auflöst und krystallisiren lässt, aus dem sie, je nach dem die Quantität des Alkohol grösser oder geringer war, in mehr oder weniger feinen Nadeln anschiesst.

Die Dragonsalpetersäure ist farblos, geruch- und geschmacklos. Aus ihrer Auflösung in siedender Salpetersäure schiesst sie in kleinen, abgestumpften, vierseitigen Prismen an. Sie schmilzt zwischen + 175° und 180°, und sie kann bei einer gewissen höheren Temperatur in kleineren Quantitäten unverändert sublimirt werden; ist sie aber in grösserer Menge vorhanden, oder enthält sie das Harz, welches mit der Dragonsäure zugleich gebildet wird, eingemengt, so entsteht früher oder später eine augenblickliche Zersetzung mit Feuererscheinung auf Kosten der Salpetersäure. Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, aber sie löst sich in Alkohol und in Aether, be-

sonders wenn man sie damit erwärmt. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	49,07	16	48,73
Wasserstoff	3,60	14	3,53
Stickstoff	7,37	2	7,10
Sauerstoff	39,96	10	40,64

$= C^{16}H^{12}O^{4} + \ddot{\dddot{N}}\dot{H}$, worin das Wasseratom, wenn sie neutrale Salze bildet, gegen 1 Atom Basis ausgewechselt wird, was Laurent durch die Analyse des Silbersalzes bestimmte. Er berechnet nach seiner Manier ihr Atomgewicht doppelt so hoch, und hält sie für Dragonsäure, worin 2 Aequivalente Wasserstoff durch 2 Aequivalente $\ddot{\dddot{N}}$ substituirt sind, und nennt sie *Acide nitrodraconésique*.

Das *Ammoniumoxydsalz* dieser Säure ist leichtlöslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol, und schiesst daraus in kleinen Kugeln an, die von concentrischen Nadeln ausgemacht werden. Die Salze von den *alkalischen Erden*, von *Manganoxydul* und von *Zinkoxyd* setzen sich nach einigen Augenblicken in feinen Nadeln ab. Die Salze von *Eisenoxyd*, *Kupferoxyd*, *Bleioxyd* und *Silberoxyd* bilden amorphe Niederschläge. Die Salze von *Nickel*, *Kobalt* und *Quecksilber* geben nur wenig Niederschlag mit dem Ammoniaksalze.

Dragonsalpetersaure Dragonsäure.

Die *Doppelsäure* wird aus der Mutterlauge von dragonsaurem Ammoniak auf folgende Weise erhalten: Man verdunstet die Lauge bis zur Syrupdicke, setzt Alkohol hinzu und erhitzt zum Sieden, bis sich alles darin aufgelöst hat. Beim Erkalten bildet sich ein krystallinischer Absatz, von dem man das Flüssige abgiesst und dieses

verdunsten lässt, während von Zeit zu Zeit das daraus anschiessende herausgenommen wird. Man löst allmälig alle diese Krystallisationen in Alkohol und lässt sie dann langsam in einem Kolben mit flachem Boden anschiessen. (Es ist kein Grund angeführt worden, warum dies nicht sogleich mit der ersten Alkohollösung geschehen soll.)

Die Krystallisation in dem Kolben hat den Zweck, dass sie sehr langsam geschieht, und dass man sehen kann, wenn verschiedene Krystalle anfangen sich abzusetzen. Zuerst schiesst dann das Doppelsalz in Halbkugeln an, die aus concentrischen Nadeln zusammengesetzt sind und welche sich an der Oberfläche bilden, von der sie allmälig und in dem Maasse, wie sie sich vergrössern, zu Boden sinken. Sobald man dann sieht, dass sich einzelne Nadeln bilden, muss die Flüssigkeit abgegossen werden. Das Doppelsalz wird hierauf mit Alkohol umkrystallisirt, dann in siedendem Wasser aufgelöst, die Lösung mit ein wenig Ammoniak gemischt, und das Alkali mit Salpetersäure übersättigt. Dann bildet sich sogleich ein weisser, voluminöser Niederschlag, der auf ein Filtrum genommen und darauf ausgewaschen wird. Nach dem Trocknen wird er, wenn man ihn krystallisirt haben will, in siedendem Alkohol aufgelöst und darauf krystallisiren gelassen.

Die Doppelsäure schiesst in platten, rhombischen Nadeln, mit Winkeln von 100°-102° an. Sie erscheint farblos, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei + 185° und erstarrt wieder zu einer strahligen Masse. Sie kann in feinen Nadeln sublimirt werden, wenn man dazu nur einige

Decigrammen anwendet. Sie ist kaum löslich in Wasser, aber sie löst sich ziemlich gut in Alkohol und in Aether. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	54,95	32	55,00
Wasserstoff	4,28	30	4,30
Stickstoff	4,50	2	4,00
Sauerstoff	36,27	16	36,70.

Die Zusammensetzung dieser Säure wird am besten aus folgender Uebersicht ersehen:

1 At. wasserhaltige Dragonsäure . . . . . $= 16C + 16H \quad + 6O$

1 At. wasserhaltige Dragonsalpetersäure . . $= 16C + 14H + 2N + 10O$

1 At. Doppelsäure . . . $= 32C + 30H + 2N + 16O.$

Dessen ungeachtet betrachtet Laurent diese Säure doch nicht so zusammengesetzt. Sie ist nach seiner Ansicht eine Dragonsäure, deren Atomgewicht doppelt so gross ist, und worin 1 Aequivalent Wasserstoff durch 1 Aequivalent $\overline{\overline{N}}$ ersetzt ist, und er nennt sie deshalb *Acide nitrodraconasique*.

Es zeigt sich nun, dass bei der Bildung der Dragonsäure ein Theil von derselben zerstört wird zu Dragonsalpetersäure, die mit einem anderen Theil von der Dragonsäure eine chemische Verbindung eingeht. Daraus wird es sehr wahrscheinlich, dass man zur Hervorbringung der Doppelsäure nur nöthig hat, gleiche Atomgewichte von beiden Säuren in siedendem Alkohol aufzulösen. Dann ist die Lösung in einer verschlossenen Flasche einige Stunden lang dem Siedepunkte des Alkohols nahe zu erhalten, um der

Vereinigung zur Vollendung Zeit zu geben, und die Doppelsäure daraus anschiessen zu lassen.

Das *Ammoniumoxydsalz* schiesst in strahligen Halbkugeln an. (Dies ist jedoch offenbar das saure Salz, weil wir gesehen haben, dass das neutrale bis zur Syrupdicke abgedunstet werden kann).

Das neutrale Ammoniumoxydsalz gibt in verdünnten Lösungen der Salze von *Baryterde* blattförmige Dendriten, von *Strontianerde* in Büschel vereinigte Nadeln, von *Kalkerde* unregelmässige Schuppen, von *Talkerde* keinen Niederschlag, von *Manganoxydul* Nadeln, von *Thonerdealaun* einen weissen, krystallinischen Niederschlag, von *Nickel-* und *Kobaltoxyd* keinen Niederschlag, von *Eisenoxyd* einen gelben, von *Zinkoxyd* einen weissen, von *Kupferoxyd* einen blauen, und von den Oxyden von *Blei*, *Silber* und *Quecksilber* einen weissen Niederschlag.

Metamorphosen der Dragonsäure durch Salzbilder. Dragon unter chlorige Säure.

Wird in geschmolzene Dragonsäure ein Strom von trocknem *Chlorgas* eingeleitet, so wird dasselbe unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure eingesogen. (Es ist nicht angegeben worden, woran man die Vollendung der Zersetzung erkennen kann). Man löst in Alkohol und krystallisirt.

Die neue Verbindung ist eine Säure, welche Laurent *Acide chlorodraconésique* genannt hat. Sie schiesst in feinen, farblosen Prismen mit rhombischer Basis an, deren Winkel 138° und 42° sind. Sie schmilzt bei + 180° und kann in Nadeln sublimirt werden. Sie ist fast unlöslich in Wasser, löst sich aber in Alkohol und in Aether. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff .	52,20	16	51,50
Wasserstoff .	3,64	14	3,75
Chlor	18,60	2	19,00
Sauerstoff . .	25,56	6	25,75

Ich komme weiter unten wieder auf Betrachtungen ihrer Zusammensetzungsart im Zusammenhange mit den übrigen Körpern zurück. Sie bildet Salze mit Basen. In verdünnten Lösungen der Salze von *Baryterde*, *Strontianerde*, *Kalkerde* und *Silberoxyd* gibt das neutrale Ammoniumoxydsalz weisse, krystallinische Niederschläge, von denen jedoch keiner zur Untersuchung der Sättigungscapacität der Säure angewandt wurde.

Dragonunterbromige Säure.

Wenn *Brom* auf Dragonsäure bei gewöhnlicher Temperatur gegossen wird, so geschieht eine ähnliche Veränderung unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure. Man wäscht dann den Ueberschuss von Brom mit kaltem Alkohol ab und löst den Rückstand in siedendem Alkohol auf, aus dem er beim Erkalten fast vollständig in farblosen glänzenden Nadeln wieder auskrystallisirt.

Die erhaltene Säure schmilzt bei + 205° und sublimirt sich in schönen, rechtwinkligen oder etwas rhombischen Blättern, welche Merkmahle von Irisiren zeigen. Sie ist unlöslich in Wasser, aber einigermaassen löslich in Alkohol und in Aether. Sie hat nach Laurent's Analyse eine ähnliche Zusammensetzung, wie die Chlorverbindung, nämlich $= C^{16} H^{14} Br^{2} O^{6}$, und ich halte es für überflüssig, die Zahlen der procentischen Uebersicht anzuführen. Mit Salzbasen

verhält sie sich ebenso, wie die vorhergehende. Laurent nennt sie *Acide Bromodraconésique.*

Doppelsäuren derselben mit Dragonsalpetersäure.

Giesst man Brom auf die Doppelsäure von Dragonsalpetersäure und Dragonsäure, so verwandelt sich die Letztere darin fast augenblicklich in die vorhergehende Bromverbindung, die mit der Dragonsalpetersäure chemisch verbunden bleibt. Diese neue Doppelsäure wird auf die eben angeführte Weise von freiem Brom befreit und dann durch Krystallisation mit Alkohol in langen Blättern erhalten.

Sie schmilzt zwischen + 175° und 180°; und sublimirt sich darüber in kleinen rhombischen oder sechsseitigen Blättern. Sie ist unlöslich in Wasser aber löslich in Alkohol und in Aether.

Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	44,41	32	45,03
Wasserstoff	3,37	28	3,28
Stickstoff	3,51	2	3,28
Brom . .	—	2	18,35
Sauerstoff	—	16	30,06

Sie vereinigt sich mit Basen und giebt körnige Niederschläge mit den *alkalischen* Erden, ausgenommen mit *Talkerde*, die nicht dadurch gefällt wird. Mit *Manganoxydulsalz* gibt sie auch einen körnigen Niederschlag. Mit den Salzen von *Blei*, *Kupfer*, *Quecksilber* und *Silber* gibt sie amorphe Niederschläge. Mit *Kobaltsalz* wird sie nicht gefällt. Ihre Sättigungscapacität wurde nicht bestimmt. Laurent nennt sie *Acide nitrobromodraconésique.*

Wenn man die Doppelsäure, anstatt Brom auf sie anzuwenden, schmilzt und Chlorgas hinein-

leitet, so erhält man eine entsprechende Verbindung, die man auf dieselbe Weise reinigt und krystallisirt. Sie schmilzt bei $+170^0$ und sublimirt sich darüber in kleinen, nadelförmigen, schiefen Prismen. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, und verhält sich zu Basen, wie die Bromverbindung. Ihre empirische Formel ist $= C^{32}H^{28}N^2Cl^2O^{16}$, und von Laurent wird sie *Acide nitrochlorodraconésique* genannt.

Ziehen wir jetzt die Zusammensetzung der beiden ersten Säuren in Betracht, so sieht man leicht ein, dass jede derselben, so wie sie im freien Zustande analysirt wurde, 1 Atom Wasser enthalten hat; wird dieses weggenommen, dann bleibt für die wasserfreie Säure, so wie sie sich mit Basen vereinigt, $C^{16}H^{12}O^5Cl^2$ übrig. Wir haben hier das Radical für den Paarling in der Dragonsalpetersäure, aber mit 1 Atom Sauerstoff weniger, als in dieser, verbunden. Dieser Sauerstoff muss also nicht dem Paarling angehören, sondern er muss mit dem Chlor zu unterchloriger Säure verbunden sein, wodurch wir eine gepaarte unterchlorige Säure erhalten $= C^{16}H^{12}O^4 + \dot{H}\dot{C}l$, worin der Paarling derselbe ist, wie in der Dragonsalpetersäure, und worin das Wasseratom gegen Basen ausgewechselt wird. Wenden wir nun diese einfache Erklärung auf die beiden letzteren Säuren an, so bekommen wir zwei Doppelsäuren, zusammengesetzt aus 1 Atom Dragonsalpetersäure mit 1 Atom Dragonunterchloriger oder Dragonunterbromiger Säure.

Vergleichen wir dann ohne alles Vorurtheil für oder gegen die verschiedenen Erklärungsweisen,

nämlich 1) die der Substitutionstheorie, zufolge welcher die beiden ersten Säuren Dragonsäure sind, worin 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent von dem Salzbilder ausgewechselt worden ist, und worin der Salzbilder die Rolle des Wasserstoffs spielt, nach welcher Erklärungsweise Wasser und unterchlorige Säure dasselbe sein würden, weil der Salzbilder nach gesunden chemischen Begriffen, wenn er darin die Rolle des Wasserstoffs spielt, dieses entweder stets oder niemals thun muss. Wir sehen ausserdem aufs Deutlichste, dass das Chlor niemals die Rolle des Wasserstoffs spielt, da diese Verbindungen, in welchen es den letzteren substituirt, immer ganz verschiedene chemische Eigenschaften besitzen von denen, wo der Wasserstoff nicht substituirt worden ist, und diese verschiedenen Eigenschaften beruhen gerade darauf, dass das Chlor *eine andere Rolle* spielt wie der Wasserstoff; und 2) die Ansicht, nach welcher sie als eine gepaarte Säure betrachtet wird, welche so einfach, so übereinstimmend mit unseren gewöhnlichen chemischen Begriffen ist und besonders hier durch das Verhalten mit der Dragonsalpetersäure unterstützt wird, so scheint es mir nicht schwierig zu sein, zwischen ihnen die Wahl zu bestimmen. Diese Untersuchungen von Laurent haben uns hier mit so einfachen und klaren Beispielen versehen, dass wir sie selten aufklärender gehabt haben. Wenn er sich selbst nicht der Vortheile bediente, welche seine vortrefflichen Untersuchungen darbieten, so hat dies darin seinen Grund, dass er in seinen theoretischen Darstellungen gern das Verwickelte sucht und unnöthig mehrere Atome

zu einem ganzen zusammenlegt, wodurch er dann grosse Atomsummen erhält, welche für seine Theorien leicht disponirbar werden. Inzwischen ist dies nach meiner Meinung nicht der richtige Weg, zu einer klaren und sichern Kenntniss zu gelangen.

Dragonöl mit Chlor.

Laurent leitete Chlorgas in Dragonöl, wodurch dasselbe sich erwärmte und Salzsäure entwickelte. Er setzte das Einleiten fort, bis es die Consistenz von Terpenthin erhalten hatte. Es war dann farblos, wenig löslich in Alkohol, und leichtlöslich in Aether. Bei der trocknen Destillation gab es Salzsäuregas und einen dicken, öligen Körper, mit Zurücklassung von wenig Kohle. Er fand darin 39,9 Proc. Kohlenstoff und 3,5 Proc. Wasserstoff, woraus er, ohne den Chlorgehalt bestimmt zu haben, $C^{32} H^{32} O^{3} Cl^{14}$ berechnet.

Durch Sieden mit Kali in Alkohol verlor es Chlor und er bekam ein dickes Oel, was durch die Analyse 42,5 Proc. Kohlenstoff und 3,4 Proc. Wasserstoff gab, wonach er die Formel $C^{32} H^{30} O^{3} Cl^{12}$ berechnet, oder Dragonöl, worin 12 At. Wasserstoff durch 12 At. Chlor substituirt worden sind. Dazu gibt jedoch die Analyse 0,8 von 1 Proc. Kohlenstoff zu wenig, und da das Chlor nicht bestimmt wurde, so ist die Untersuchung desselben, bis auf Weiteres, ohne Werth.

Gerhardt*) hat bemerkt, dass die im vorigen Jahresberichte, S. 317, von Cahours angeführte Anissäure und Anissalpetersäure mit den hier angegebenen Dragonsäuren identisch seien.

*) Journ. f. pr. Chem. XXVIII, 51.

Sie unterscheiden sich jedoch durch 1 Aequivalent Wasserstoff, was Cahours weniger als Laurent angegeben hat. Letzterer*) hat die Identität von beiden zugegeben, aber die vorhin angeführte Anzahl von Wasserstoffatomen durch neue Versuche bestätigt.

Nach dem Angeführten ist es ausserdem klar, dass eine von den Säuren, welche nach Persoz S. 407 erwähnt sind, nichts anderes, als Dragonsäure ist.

Valerianöl.

Gerhardt**) hat das Valerianöl untersucht. Das rohe Oel besteht primitiv aus einem flüchtigeren, sauerstofffreien, und aus einem weniger flüchtigen, sauerstoffhaltigem Oel, gleichwie ein grosser Theil der anderen flüchtigen Oele. Aber ausser diesen enthält es Producte, die durch den Einfluss der Luft und Feuchtigkeit auf diese Oele entstanden sind, nämlich Valeriansäure, eine Campherart und ein Harz.

Zur Scheidung der Bestandtheile wird das Oel destillirt. Es fängt bei + 160° an zu sieden, und der Siedepunkt steigt dann allmälig bis auf + 200° oder darüber. Man wechselt dann die Vorlage und setzt die Destillation fort, wodurch die beiden Oele vorläufig geschieden werden. Gerhardt nennt das flüchtigere Bornéèn, weil es mit dem flüssigen Borneo-Campher identisch ist, und das weniger flüchtige Valerol.

Das *Bornéèn* wird erhalten, wenn man das von dem rohen Valerianöl zuerst übergehende Oel in einer tubulirten Retorte mit geschmolzenem

*) Revue Scientifique X, 363.

**) Journ. f. pract. Chem. XXVII, 124. u. XXVIII. 34.

kaustischen Kali (S. Cymin, Jahresb. 1843, S. 305) behandelt, wobei das Bornéèn in Gestalt eines farblosen Oels übergeht, während das Valerol zerstört und die Valeriansäure mit dem Kali verbunden wird. Aber es wird hartnäckig von Borneo-Campher begleitet, und man kann das Bornéèn nur dadurch rein erhalten, dass man es rectificirt, und das zuerst übergehende auffängt.

Es ist farblos, riecht terpenthinähnlich, aber angenehmer und ohne Einmengung des Geruchs nach Valeriana, ist leichter als Wasser und siedet bei $+ 160^{0}$. Es hat die Zusammensetzung und das specif. Gewicht des Terpenthinöls in Gasform, und es vereinigt sich, gleichwie dieses, mit Salzsäure zu einer krystallisirenden Verbindung. Es verändert sich nicht durch schmelzendes Kali; vermischt man es aber mit einer Kalilauge und lässt es einige Zeit damit stehen, so verwandelt es sich allmälig in Borneo-Campher, Camphora de Barros (Jahresb. 1842, S. 353). Dies findet noch schneller statt, wenn Oel und Kali in Alkohol aufgelöst worden sind. Im Uebrigen ist es mit dem Oel identisch, welches aus Dryobalanops Camphora auf Sumatra und Borneo erhalten wird, und gibt mit Salpetersäure dieselben Reactionen, wie dieses. Martius's und Richer's Campheröl (Jahresb. 1841, S. 319) ist nichts anderes als dasselbe flüchtige Oel, welches ein wenig Borneo-Campher aufgelöst enthält.

Gerhardt hat den erhaltenen Borneo-Campher untersucht und ihn eben so zusammengesetzt gefunden, wie Pelouze den Campher von Barros $= C^{10}H^{18}O$. Mit Salpetersäure lässt er sich in

gewöhnlichen Campher verwandeln, wie dies Pelouze mit dem von Borneo gezeigt hat.

Das *Valerol* wird nach Gerhardt dadurch gereinigt, dass man das zuletzt übergegangene Valerianöl, nachdem der Siedepunkt auf + 200° gestiegen ist, in einem langsamen Strom von Kohlensäuregas rectificirt, und die zuerst übergehende Hälfte allein auffängt, indem sie Theile von den flüchtigeren Oelen enthält.

Es ist ein ölartiges Liquidum, welches ein oder zwei Grade unter dem Gefrierpunkte in farblosen, durchsichtigen Prismen anschiesst, die nachher nicht eher als über + 20° wieder schmelzen. Es besitzt einen schwachen Geruch nach Heu und nicht nach Valeriana; aber es bekommt diesen Geruch sehr bald dadurch, dass es Sauerstoff aus der Luft absorbirt und Valeriansäure bildet. Es schwimmt auf dem Wasser und ist darin unlöslich. Von Alkohol und Aether wird es aufgelöst. In Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe auf. Wasser scheidet einen Theil des aufgelösten ab, aber ein anderer Theil bildet eine gepaarte Schwefelsäure, die mit Bleioxyd ein gummiähnliches Salz liefert. Von Salpetersäure wird es in der Kälte nicht angegriffen, aber in der Wärme wird es dadurch in einen auf der Flüssigkeit schwimmenden, harzähnlichen Körper verwandelt. Tropft man es in schmelzendes Kalihydrat, so bilden sich augenblicklich und unter Entwicklung von Wasserstoffgas kohlensaures und valeriansaures Kali. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	. 73,47	12	73,47
Wasserstoff	. 10,21	20	10,20
Sauerstoff .	. 16,32	2	16,33,

$= C^{12}H^{20}O^2$. Bei der Verwandlung in Valeriansäure $= C^{10}H^{18}O^5$ zersetzt es 5 Atome Wasser und entwickelt 12 Atome Wasserstoff in Gasform, während sich 2 Atome Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydiren, und das von dem Valerol übrig Gebliebene 2 Atome Wasserstoff verliert und 1 Atom Sauerstoff aufnimmt, so dass sich 2 Atome Wasserstoff von der Säure und 10 vom zersetzten Wasser entwickeln.

Auch Rochleder*) hat die über die Hervorbringung von Campher aus Valerianöl gemachte Erfahrung bestätigt.

Salbeiöl. Derselbe hat in Redtenbacher's Laboratorium das Salbeiöl analysirt, von dem eine Quantität 8 und eine andere 2 Jahre lang aufbewahrt gewesen war.

Das ältere Oel wurde im Oelbade destillirt und das Product fractionirt. Das zuerst bei + 135° übergehende Oel wurde für sich in einem Oelbade von + 128° bis 130° rectificirt, bis davon $\frac{3}{4}$ übergegangen waren. Der Geruch des Oels war brennend und campherartig. Es wurde zusammengesetzt gefunden (C = 75,815) aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	80,25	12	80,20
Wasserstoff	10,91	10	11,00
Sauerstoff	8,84	1	8,80

oder dieselbe Zusammensetzung, welche Blanchet und Sell für das frische rohe Pfeffermünzöl fanden.

Das zwischen + 130° und 140° übergehende Oel wurde nach derselben Methode behandelt,

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIV. 1.

aber bei der Rectification war die Temperatur des Oelbades nur + 96°–105°. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	77,97	18	77,92
Wasserstoff	10,69	30	10,68
Sauerstoff	11,34	2	11,40.

Diese Zusammensetzung hat nach Voelckel der weniger flüchtige Theil von Oleum seminis Cinae (Jahresb. 1843, S. 297).

Bei der Rectification des zweijährigen Oels ging zuerst zwischen + 135° und 145° ein Oel über, welches nach der Formel $C^{18}H^{30}O^{2}$ zusammengesetzt und farblos war, und welches einen unangenehmen, rumähnlichen Geruch hatte. Bei + 150° kam ein weniger flüchtiges, etwas gelbliches, aber stark nach Salbei riechendes Oel, welches nach der Formel $C^{12}H^{20}O$ zusammengesetzt war.

Das ältere Oel wurde dann mit einem grossen Ueberschuss von Kalihydrat gemengt destillirt. Als dieses am Ende schmolz, wurde Wasserstoffgas entwickelt. Das dann übergehende Oel war farblos und von brennendem (?) Geruch. Es bestand aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	82,65	22	82,79
Wasserstoff	12,52	40	12,29
Sauerstoff	4,83	2	4,93

Das zweijährige Oel, destillirt mit weniger Kalihydrat, gab zuerst ein Oel, welches bestand aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	84,40	30	84,69
Wasserstoff	11,87	50	11,61
Sauerstoff	3,73	1	3,70,

und später gegen das Ende ein anderes Oel, welches bestand aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	83,17	60	83,12
Wasserstoff	11,26	100	11,40
Sauerstoff	5,57	3	5,48,

und zuletzt wurde dasselbe Oel erhalten, wie am Ende der Destillation des älteren Oels mit Kali, $= C^{22}H^{40}O$.

Die Resultate dieser Analysen bieten das Interessante dar, dass die Salbeiöle, so lange Kalihydrat nicht auf ihre Zusammensetzung eingewirkt hat, Oxyde von einem Radical sind, welches Multipeln von C^6H^{10} entspricht, nämlich $2C^6H^{10} + O$, $3C^6H^{10} + 2O$, $5C^6H^{10} + O$ und $10C^6H^{10} + 3O$.

Im Uebrigen fand Rochleder, dass sich das Salbeiöl durch Salpetersäure in Harz und in gewöhnlichen Campher $= C^{10}H^{16}O$ verwandelt.

Ysopöl.

Stenhouse*) hat das Ysopöl untersucht. Es fängt erst bei + 142° an zu sieden und der Siedepunkt steigt nachher über + 180°, wobei das Oel gefärbt übergeht. Es glückte nicht, aus dem flüchtigeren Theil durch Behandlung mit Kalihydrat ein sauerstofffreies Oel zu erhalten. Es wurden 3 Portionen von ungleicher Flüchtigkeit analysirt. Die erste enthielt 4,82 Proc. und die letzte 9,24 Proc. Sauerstoff und 80,3 bis 84,18 Proc. Kohlenstoff.

*) Journ. f. pract. Ch. XXVII, 255.

Calmusöl.

Schnedermann[*]) hat unter Wöhler's Leitung das Calmusöl analysirt. Bei wiederholten fractionirten Destillationen ging zuerst ein Oel über, welches nur 1½ Proc. Sauerstoff enthielt, und welches also hauptsächlich ein sauerstofffreies Oel, verunreinigt durch ein sauerstoffhaltiges, zu sein schien. Die Zusammensetzung des sauerstofffreien ist dann = $C^{10}H^{16}$, also wie die des Terpenthinöls. Es wurden zwei weniger flüchtige Theile des Oels analysirt, und diese zeigten sich gemengt.

	Siedepunkt = + 195°	Siedepunkt = + 260°
Kohlenstoff	80,82	79,53
Wasserstoff	10,89	10,28
Sauerstoff	8,29	10,19

Producte der Metamorphose des Bittermandelöls. Hydrobenzamid.

Ich habe in den vorhergehenden Jahresberichten 1838, S. 291 u. 1843, S. 333 zwei ungleich beschaffene, aber procentisch gleich zusammengesetzte Körper angeführt, von denen der eine von Laurent *Hydrobenzamid* und der andere *Hydrure d'azobenzoelène* genannt worden ist. Beide bestehen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, und werden durch den Einfluss von kaustischem Ammoniak auf Bittermandelöl erhalten; die Formel des ersteren wird = $C^{21}H^{18}N^{2}$ und die des anderen = $C^{42}H^{36}N^{4}$ angenommen. Beide scheinen nicht als ternäre Radicale betrachtet werden zu können, sondern als Stickstoffverbindungen von einem organischen Radical = $C^{14}H^{12}$, für welches ich am angeführten Orte den Namen *Pikramyl* vorgeschlagen habe. Wahrscheinlich haben beide einerlei Formel = $3C^{14}H^{12} + 2N$,

*) Ann. der Ch. und Pharm. XLI, 374.

und unterscheiden sich nur durch einen ungleichen isomerischen Zustand des Radicals, gleichwie z. B. die Benzoësäure und Spiraeasäure. Ich habe diese Einleitung in Bezug auf das für nöthig erachtet, was ich jetzt anzuführen beabsichtige, aus dem Grunde, weil kein Gedächtniss hinreicht, die Menge von Verbindungen genau zu behalten und sie zu unterscheiden, welche besonders Laurent beschrieben und mit nicht annehmbaren Namen belegt hat. Der eine von diesen Körpern, Laurent's Hydrobenzamid, ist der Gegenstand einer Untersuchung von Rochleder*) gewesen.

Derselbe übergoss Bittermandelöl mit kaustischem Ammoniak und liess sie in einer verschlossenen Flasche stehen. Nach 24 Stunden hatte sich das Oel in eine gelbe Masse verwandelt, ähnlich ungebleichtem Wachse, die durch Waschen mit Wasser gehörig von Ammoniak befreit und dann getrocknet wurde. Sie besteht aus einem Harz und aus Hydrobenzamid. Zur Scheidung wurde sie in siedendem Alkohol aufgelöst, aus dem dann beim Erkalten das letztere in Gestalt eines krystallinischen Pulvers niederfiel. Das Harz, welches ungefähr nur $\frac{1}{10}$ von der Masse beträgt, blieb in der Lösung zurück, und bildete nach deren Verdunstung eine stinkende, klebrige, gelbgrüne Masse.

Das krystallinische Pulver aber krystallisirt, wenn man es in siedendem Alkohol aufgelöst hat, beim Erkalten wieder aus, und wird dann mit schwachem Spiritus, worin es wenig löslich ist,

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLI, 89.

gewaschen. Es wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden (C = 75,815) aus:

	Gefunden	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	84,86	21	84,74
Wasserstoff	6,01	18	5,92
Stickstoff	9,13	2	9,32

Was also mit Laurent's Analyse (Jahresb. 1834, S. 291 übereinstimmt, wiewohl derselbe die Zusammensetzung anders berechnet.

Die Anzahl von Körpern, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehen, ist noch so beschränkt, dass eine Bestätigung der Analyse eines solchen Körpers immer grossen Werth hat. Das von Mitscherlich entdeckte Stickstoffbenzid war der erste Körper dieser Art, welcher bekannt wurde, und es gibt uns den Leitfaden, nach welchem die Zusammensetzung derselben betrachtet werden kann.

Die Hervorbringung dieses Körpers ist einfach. Das Bittermandelöl besteht aus 1 Atom Pikramyl = $C^{14}H^{12}$ und 2 Atomen Sauerstoff, es ist also Pikramyloxyd. Wenn 3 Atome Pikramyloxyd und 2 Aequivalente Ammoniak auf einander einwirken, so vereinigen sich die 6 Atome Sauerstoff aus dem Oxyd mit den 12 Atomen Wasserstoff des Ammoniaks zu 6 Atomen Wasser, während 3 Atome Pikramyl mit 2 Aequivalenten Stickstoff in Verbindung bleiben = $3C^{14}H^{12} + 2N$. Dies ist es, was ich im Uebrigen im Jahresb. 1843, S. 333, gezeigt habe. Daraus muss dann folgen, dass die in der angeführten Analyse angewandte Atomzahl doppelt so gross werden muss = $C^{42}H^{36}N^{4}$, und dass man sie Stickstoff-

pikramyl oder noch genauer Pikramyl-Sesquinitrür nennen muss.

Rochleder führt an, dass sich das Stickstoffpikramyl nicht durch Kochen seiner Lösung in Alkohol in Pikramyloxyd und Ammoniak zersetzt, was sich auch wohl aus der Zusammensetzung voraussehen lässt. Er bemerkt auch, dass er hierbei keine anderen Körper erhalten habe, z. B. nicht Azobenzoyl und Benzoylazotid (Jahresb. 1839, S. 351), die nach Laurent dabei erhalten werden müssten.

Dagegen hat Laurent *) erinnert, dass Rochleder das rohe Bittermandelöl angewendet habe, während er sie immer (bei 12 bis 15 Wiederholungen) aus selbst bereitetem Oel erhalten hätte. Welches nun auch die Ursache der ungleichen Resultate beider sein mag, so kann es nicht auf einer fremden Einmengung in dem Oel beruhen, dass Rochleder gerade das theoretisch richtige Resultat erhalten hat; vielmehr sollte man vermuthen, dass durch grössere oder geringere Einmengungen von Cyanwasserstoffsäure andere Producte bedingt werden.

Rochleder's Zweck bei dieser Untersuchung war, die Veränderungen zu bestimmen, welche das Stickstoffpikramyl durch Behandlung mit geschmolzenem Kalihydrat erleidet. Es wurde mit fein gestossenem Kalihydrat in einer silbernen Schale bis zum Zusammenschmelzen erhitzt. Die Masse wurde dadurch zuerst gelblich, dann dunkelgelb und zuletzt fast schwarz, und erst nach-

*) Journ. f. pract. Chem. XXVII, 313.

dem dieser Punkt eingetreten war, begann eine Entwickelung von Ammoniak.

Die fast schwarze Masse wurde zu einem feinen Pulver gerieben und so lange mit Wasser ausgelaugt, als dieses noch Alkali auszog. Die Lösung in Wasser enthielt Kalihydrat, kohlensaures Kali und Cyankalium, aber es konnte keine Spur von Benzoësäure darin entdeckt werden. Während des Versuchs hatte sich eine brennbare Gasart entwickelt, die aus Wasserstoffgas bestand, gemengt mit $\frac{1}{4}$ bis nahe $\frac{1}{3}$ Kohlenwasserstoffgas im Minimum.

Das Wasser liess ein schönes gelbes Pulver zurück, welches kein Kali enthielt, und welches aus drei verschiedenen Stoffen bestand.

1. Aus einem gelben Oel in geringer Menge, von dem die Farbe herrührt. Dieses Oel wird zuerst bei dem Zusammenschmelzen gebildet, und nimmt man die Masse vom Feuer, wenn sie die Farbe von Gummigutt hat, so kann man viel davon erhalten. Von den beiden anderen Körpern wird es dadurch geschieden, dass es sich in Alkohol löst und darin aufgelöst bleibt. Es wurde nicht genauer untersucht.

Benzostilbin.

2. Aus *Benzostilbin* (von Benzoe und *στιλβω*, ich glänze, weil seine Krystalle sehr glänzend sind.) Es wird aus dem gelben Pulver durch Alkohol mit dem Oel zugleich aufgelöst, welches zu seiner Löslichkeit beiträgt. Aus dieser Lösung wird es durch Salzsäure oder Chlor niedergeschlagen, und hierzu sind 8 bis 10 Tropfen concentrirter Salzsäure oder 1 Cubiccentimeter Chlorgas auf 1 Pfund Alkohollösung hinreichend. Das Oel wird durch die Salzsäure zuerst blutroth

und darauf verschwindet die Farbe; durch Chlor wird es sogleich gebleicht. Man kann auch ohne sie das Benzostilbin erhalten, wenn man die gelbe Lösung abdestillirt, worauf es daraus anschiesst und dann mit Alkohol umkrystallisirt werden kann. Durch Salzsäure und Chlor wird es in sehr kleinen Krystallen niedergeschlagen, die aber zu grösseren zusammenwachsen, wenn man sie in einer Flasche mit Aether übergiesst, dieselbe verschliesst und ruhig stehen lässt.

Das Benzostilbin schmilzt bei + 244°,5; in höherer Temperatur sublimirt es sich bis auf einen Theil und der Rest wird zersetzt. Es ist äussert schwerlöslich in Alkohol, kann ohne Veränderung mit einer Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht gekocht werden, und löst sich in Schwefelsäure mit blutrother Farbe. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	87,69	16	87,49
Wasserstoff	5,30	12	5,36
Sauerstoff	7,40	1	7,15

Rochleder berechnet die Formel zu $C^{31}H^{22}O^{2}$, aber er erhält dadurch fast ½ Procent Wasserstoff zu viel in der Analyse, was wohl als unmöglich angesehen werden muss.

Benzolon.

3. Aus *Benzolon*, welches zuletzt von den drei Producten gebildet wird. Unterbricht man die Operation, wenn die Masse gummiguttgelb geworden ist, so erhält man daraus nur Benzostilbin und das gelbe Oel. Um dieses Benzolon zu erhalten, muss die Masse erhitzt werden, bis sie schwarzbraun geworden ist. Dann wird die Masse ausgelaugt, zuerst mit Wasser, dann mit

kaltem Spiritus, so lange dieser noch etwas auflöst und sich dadurch gelb färbt. Dabei bleibt ein feines, gelbweisses Pulver zurück, welches in gelinde erwärmter, concentrirter Schwefelsäure aufgelöst wird, die dadurch eine prachtvolle rothe Farbe bekommt. Bleibt etwas ungelöst übrig, so wird das Klare davon abgegossen und mit kleinen Portionen eines sehr verdünnten Alkohols verdünnt, wodurch das Benzolon in feinen weissen Krystallen niedergeschlagen wird, während die Flüssigkeit eine grüngelbe Farbe erhält. Sind die Krystalle nicht recht weiss, so werden sie noch einmal aufgelöst und niedergeschlagen. Es kann allerdings auch durch Wasser niedergeschlagen werden, aber man erhält es dann als eine amorphe Masse.

Es schmilzt bei + 248° und kann grösstentheils unverändert sublimirt werden. Es löst sich in gewöhnlicher Salpetersäure mit rothgelber Farbe und wird daraus durch Wasser wieder niedergeschlagen. Rauchende Salpetersäure zersetzt es und bildet damit ein Harz. Kalilauge wirkt nicht darauf.

Wird das Benzolon und das Benzestilbin mit höchst concentrirter Kalilauge, in die man Stücke von trocknem Kalihydrat gelegt hat, gemengt und destillirt, so geht ein flüchtiges Oel über, welches in hohem Grade den Geruch der Geranieen hat.

Das Benzolon wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	84,65	11	84,84
Wasserstoff	5,17	8	5,04
Sauerstoff	10,18	1	10,12

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	85,4	54	86,1
Wasserstoff	6,5	48	6,4
Stickstoff	7,6	4	7,5

Die Analyse hat 0,7 Procent Kohlenstoff zu wenig gegeben. Die Formel dürfte aber doch richtig sein. Das Zimmetöl hat bekanntlich eine grosse Neigung sich in $C^{18}H^{16}O^{2}$ zu verwandeln, welches die Zusammensetzung des einige Zeit aufbewahrten Zimmetöls ist. Wenn sich dann 3 Atome $C^{18}H^{16}O^{2}$ mit 2 Aequivalenten Ammoniak auf die Weise zersetzen, dass sich der Wasserstoff des Ammoniaks mit dem Sauerstoff des Oels in Wasser verwandelt, so erhält man ein *Cinnamyl-Subnitrür*, welches aus $3C^{18}H^{16} + 2N$ oder aus $C^{54}H^{46}N^{4}$ besteht. Es ist also dem Pikramyl-Subnitrür $= 3C^{14}H^{12} + 2N$ (Hydrobenzamid) vollkommen analog, und bildet mithin eine merkwürdige Zugabe zu der Geschichte von Körpern dieser Art.

Oel aus der Asa foetida.

Stenhouse*) hat das flüchtige Oel aus der Asa foetida untersucht. 16 Unzen Stinkasant liefern $\frac{1}{8}$ Unze Oel. Es ist gelblich, besitzt einen widrigen Geruch und einen anfangs milden, aber nachher scharfen Geschmack. Sein specif. Gewicht ist $= 0,942$ bei $+ 15^{0}$. Es verharzt sich leicht in der Luft, beginnt bei $+ 163^{0}$ zu sieden, worauf sich dann der Siedepunkt bis zu $+ 190^{0}$ steigert. Es wurde das Oel von dreierlei Siedepunkten analysirt:

*) Journ. f. pract. Chem. XXVII, 255.

Siedepunkt	= + 163°	= + 176°	= + 190°
Kohlenstoff	66,16	62,54	58,42
Wasserstoff	9,83	9,45	9,12
Schwefel	29,98	20,12	16,88
Sauerstoff	1,03	7,89	15,58

Es sieht also aus, als wenn es ein flüchtigeres, sauerstofffreies Oel enthielte, welches ein Sulfuret von einem zusammengesetzten Radical wäre, und ausserdem wenigstens ein Oel, welches entweder keinen Schwefel enthält, oder welches ein Oxysulfuret ist. Es vereinigt sich nicht, wie Senföl, mit Ammoniak. Stenhouse stellte mit diesen Oelen einige Reactionsversuche an, aber da sie zu keiner Aufklärung führten, so übergehe ich sie.

Coumarin.

Ich theilte im Jahresberichte 1841, S. 381, einige vorläufig angegebene Resultate von einer Untersuchung mit, welche Delalande über das Stearopten der Tonkabohnen, das Coumarin, angestellt hatte. Derselbe *) hat nun seine Versuche ausführlicher mitgetheilt.

Zur Bereitung desselben werden die Tonkabohnen zerschnitten und mit kaltem Alkohol von 0,833 ausgezogen. Der Alkohol wird wieder abdestillirt, und das rückständige, syrupdicke Liquidum lässt man erkalten, wobei das Stearopten daraus in kleinen, gelblichen Prismen anschiesst, die durch wiederholtes Umkrystallisiren so lange gereinigt werden, bis sie farblos geworden sind. Diese Krystalle gehören nach De la Provostaye zu dem rhombischen System, ein gerades rectanguläres Prisma bildend. Sie sind hart und knir-

---

*) Ann. d. Chem. et de Phys. VI, 343. 352.

schen zwischen den Zähnen. Das Coumarin riecht angenehm aromatisch, schmeckt brennend wie ein flüchtiges Oel, schmilzt bei + 50°, siedet bei + 270° und destillirt unverändert über. Es ist kaum löslich in kaltem Wasser, löst sich aber mehr in siedendem, woraus es beim Erkalten in äusserst feinen, glänzenden, weissen Nadeln anschiesst. Von Alkohol wird es leicht aufgelöst. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es verkohlt. Verdünnte Säuren lösen es im Sieden unverändert auf. Mit höchst concentrirter Salpetersäure gibt es eine eigenthümliche Verbindung. Mit gewöhnlicher Salpetersäure bildet es im Sieden Pikrinsalpetersäure. Durch kaustisches Kali wird es verändert, wie weiter unten angeführt werden soll. Salzbilder wirken nicht darauf. Seine Lösung fällt keine Metallsalze; aber es vereinigt sich mit Chlorantimon. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	73,7	18	73,8
Wasserstoff	4,7	14	4,6
Sauerstoff	21,6	4	21,6

Tonkasäure.

Wird dieses Stearopten mit einer concentrirten Kalilauge gekocht, so bildet sich, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, eine neue Säure, die sich mit dem Kali vereinigt. Der Sauerstoff der Luft trägt dazu nichts bei. Aus der Lösung wird die neue Säure durch stärkere Säuren in glänzenden durchsichtigen Blättern gefällt, die durch Auflösen in siedendem Wasser und Umkrystallisiren damit gereinigt werden. Diese Säure schmeckt bitter, röthet Lackmus, stösst beim Erhitzen einen erstickenden Dampf, wie Benzoë-

säure, aus, aber sie kann nicht unverändert verflüchtigt werden, sondern sie giebt einen ölähnlichen sauren Körper und lässt ein Harz zurück. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Die freie Säure.			Das Silbersalz.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	66,2	18	66,3	40,3	18	40,0
Wasserstoff	5,0	16	4,8	2,6	14	2,5
Sauerstoff	28,8	6	28,9	18,1	5	18,0
Silberoxyd	—	—	—	40,0	1	39,5.

$= C^{18}H^{14}O^{5} + \dot{\bar{H}}$, worin das Wasseratom gegen Basen ausgewechselt wird.

Die Bildung dieser Säure beruht dann darauf, dass sich 1 Atom von dem Stearopten mit 1 Atom Sauerstoff aus dem Wasser vereinigt, dessen Wasserstoff gasförmig entwickelt wird. Das Stearopten ist also ein niedrigerer Oxydationsgrad desselben Radicals, als die Säure, in so fern es nicht, gleichwie $\ddot{\bar{N}}$, $\ddot{\bar{C}}l$ und $\ddot{S}b$, eine Verbindung der Säure mit einem niedrigeren Oxydationsgrade ist. Dalalande nennt sie *Acide coumarique*, was wir mit *Tonkasäure* übersetzen können.

Wirft man dieses Stearopten auf schmelzendes Kali, so verwandelt es sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas in Ueberspiraeasäure und in Kohlensäure, die sich mit dem Kali vereinigen. Aus $C^{18}H^{24}O^{5}$ entstehen 1 Atom Ueberspiraeasäure $= C^{14}H^{10}O^{5}$ und 4 Atome Kohlensäure.

Legt man kleine Portionen von dem Stearopten nach einander in kalte rauchende Salpetersäure, so lösen sie sich sogleich und ohne Gasentwicklung auf, aber die Temperatur erhöht sich dabei. Durch starke Verdünnung der Säure werden darauf schneeweisse Flocken daraus niedergeschla-

gen, welche, wenn man sie nach dem Waschen und Trocknen in siedendem Alkohol auflöst, beim Erkalten daraus in seideglänzenden Nadeln anschiessen. Dieser Körper kann in kleiner Quantität unverändert sublimirt werden. Er ist nicht sauer, aber er löst sich in kaltem Kalihydrat mit rother Farbe auf, und Säuren scheiden ihn daraus mit unveränderten Eigenschaften wieder ab. Wird er mit concentrirtem Kali gekocht, so entwickelt sich Ammoniak, die Flüssigkeit färbt sich dunkelblau, und Säuren bilden darin einen kermesbraunen Niederschlag. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	56,70	18	56,7
Wasserstoff	3,15	12	3,0
Stickstoff	7,64	2	7,3
Sauerstoff	32,51	8	33,0

$= C^{18}H^{12}O^{5} + \ddot{\bar{N}}$. Bei seiner Bildung hat also das Stearopten 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff verloren, die sich zu Wasser vereinigten, und der neue Körper hat sich mit 1 Atom Salpetersäure vereinigt. Aber es kann auch anders zusammengesetzt sein, z. B. $= C^{18}H^{12}O^{5} + \ddot{N}$, was sich wohl mit seiner Eigenschaft verträgt, dass er nicht sauer ist, und mit der Farbe, die er der Verbindung mit Kali ertheilt.

Delalande nennt ihn *Nitrocoumarine* und betrachtet ihn nach der gewöhnlichen Dumas'schen Typen-Theorie als 1 Atom Stearopten, worin 2 Atome Wasserstoff durch 2 Atome Stickstoff und 4 Atome Sauerstoff substituirt worden sind, welche beiden letzteren darin die Rolle von 2 Atomen Wasserstoff spielen.

Wird das Stearopten in einer Lösung von Antimonchlorid in Salzsäure erhitzt, so löst es sich darin unter Entwicklung einer Menge von kleinen Gasblasen, deren Natur nicht untersucht wurde, auf. Beim Erkalten schiessen citronengelbe Krystalle daraus an, welche durch Wasser zersetzt werden, indem sie Antimonoxyd, gemengt mit feinen weissen Nadeln abscheidet, und Salzsäure von dem Wasser aufgelöst wird. Nach einer damit angestellten Analyse bestehen sie aus 1 Atom Stearopten und 1 Atom Antimonchlorid $= C^{16}H^{14}O^{4}SbCl^{3}$. Aber er hat kein Vertrauen auf seine Analyse. Die gelbe Farbe der Verbindung, so wie die Luftblasen, welche sich bei ihrer Bildung entwickeln, scheinen auch dieses Misstrauen zu bestärken.

Campher.

Claus*) hat das Verhalten des Camphers zu Salzbildern untersucht. Bekanntlich wirkt der Campher schwierig auf diese ein. Er fand auch, dass sich derselbe, nachdem er feingerieben und in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche einige Wochen lang so aufbewahrt gewesen war, dass er am Tage dem unmittelbaren Sonnenlichte ausgesetzt wurde, nicht bemerkenswerth verändert hatte. Wurde dagegen der Campher mit Antimonchlorid gemengt und im Wasserbade erhitzt, so fand eine starke Einwirkung statt, bei der sich Salzsäuregas mit Heftigkeit entwickelte, und der Campher in eine rothbraune, dicke Masse verwandelt wurde. Man findet nicht angeführt, ob die Einwirkung des Antimonchlorids bis zur Vollendung fortgesetzt wurde, und anstatt das

*) Journ. f. pract. Chem. XXV, 257.

Antimonchlorid mit Salzsäure von dem metamorphosirten Campher abzuscheiden, schüttelte er das Gemenge mit Wasser, wodurch er die Metamorphosenproducte gemengt mit Antimonoxyd bekam, woraus er sie dann durch Alkohol auszog. Der Alkohol liess beim Verdunsten eine weiche harzähnliche Masse zurück, die einen aromatischen, nicht campherähnlichen Geruch und einen brennenden Geschmack besass. Dieser Körper wurde der trocknen Destillation unterworfen, wobei er Salzsäuregas gab und ein flüchtiges, ölartiges, wohlriechendes und pfefferartig schmeckendes Liquidum, welches anfangs farblos und nachher gefärbt war, und in der Retorte blieb eine schwarze Kohle zurück. Aus dem mit Alkohol ausgezogenen Antimonoxyd löste Aether ein Harz auf, von dem er eine grünliche Farbe bekam, und liess beim Verdunsten einen schwarzbraunen Körper zurück. Weiter geschah damit nichts.

Darauf löste er drei Unzen Campher in einer Unze Phosphorsuperchlorür auf und leitete Chlorgas durch die Lösung. Im Anfange wurde das Chlorgas absorbirt und Salzsäuregas, während sich die Masse erwärmte, mit vieler Lebhaftigkeit entwickelt. Aber diese Absorption nahm nach einigen Stunden so ab, dass die Einwirkung des Chlors durch Wärme unterstützt werden musste. Nach 24 Stunden ging das Chlorgas grösstentheils unverändert durch die Lösung. Die Masse war nun klar, etwas gelblich und schwerflüssig wie Canadabalsam. Der Chlorphosphor wurde zuerst mit Wasser zersetzt und darauf wurde das Ungelöste mit kohlensaurem Natron behandelt, um

den Rest von den Säuren daraus auszuziehen, wobei es sich in ein rahmähnliches Gemenge verwandelte, welches nach dem Auswaschen im Wasserbade in einem Strom von trockner Luft getrocknet wurde, wobei eine durchsichtige, fast farblose Masse zurückblieb, welche die Consistenz einer Salbe, einen angenehmen aromatischen Geruch und einen scharfen Geschmack hatte. Sie war neutral, unlöslich in Wasser, was aber durch eine kleine Quantität davon ein rahmähnliches Ansehen erhielt, und leichtlöslich in Alkohol und in Aether. Sie brannte, so lange man sie in die Lichtflamme hielt, verlosch aber sogleich, wenn sie daraus entfernt wurde. Bei + 100° hatte sie die Consistenz von Baumöl, und in höherer Temperatur wurde sie zersetzt, unter Entwicklung von Salzsäuregas und unter Ueberdestillirung von chlorhaltigen wohlriechenden Oelen; das zuerst übergehende war farblos; das folgende rosenroth, dann grün und zuletzt braun. In der Retorte blieb Kohle zurück. Wurde sie mit einem Tropfen Antimonsuperchlorid vermischt, so färbte sie sich für einige Augenblicke purpurroth, darauf schön blau und durch einen geringen Zusatz von Wasser grün. Die Analyse dieses Körpers wies aus, dass er Chlor enthielt, das sich mit einer gleich grossen Anzahl von Wasserstoffatomen ausgewechselt hatte, dass aber dieseAuswechselung bei einem unbestimmten Verhältnisse stehen geblieben war, woraus er den Schluss zieht, dass er eine Verbindung von zwei Stoffen gewesen sei.

Als er in diese geschmolzene Verbindung noch mehr Chlor einleitete, bis sie nach dem Erhalten das Ansehen von weissem Wachs bekommen hatte,

waren darin noch nicht völlig 12 Atome Wasserstoff gegen 12 Atome Chlor ausgewechselt.

Brom verhält sich zu Campher ebenso wie Chlor.

Jod wirkt auf den Campher anders ein. Claus mengte gleiche Gewichttheile Jod und Campher in einer Retorte, liess sie darin zu ihrer wechselseitigen Einwirkung einige Tage stehen, und destillirte dann das Gemenge im Sandbade. Bei = 120° kam die Masse ins Sieden, wobei Jodwasserstoffsäure in einem gleichmässigen Strom entwickelt wurde, und der Siedepunkt allmälig bis auf + 200° stieg, während sich in der Vorlage ein dünnflüssiges, braunes, ölartiges Destillat ansammelte, was fortgesetzt wurde, bis die Dämpfe von dem braunen Oel in der Retorte verschwunden waren, welche dann eine schwarze, im Sieden befindliche Masse enthielt.

Das Destillat bestand aus zwei Schichten. Die obere und reichlichste war ein braunes Oel, und die untere, ziemlich geringe war ein mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure gesättigtes Wasser.

Das braune Oel, welches das hauptsächlichste Product dieser Operation ist, enthält drei verschiedene Oele, welche Jod aufgelöst haben, welches daraus durch Schütteln mit Quecksilber ausgezogen wird, wodurch die braune Farbe verschwindet und das Liquidum farblos wird.

Das Oel wird grösstentheils von einer neuen Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff ohne Sauerstoff ausgemacht, die er *Camphin* genannt hat. Das zweite Oel, wodurch es die Eigenschaft besitzt, nach dem Schütteln mit Blutlaugenkohle und darauf erfolgtem Klären im reflectirten Lichte

bläulich zu scheinen, ist *Colophen*, und das dritte, ein neues elektronegatives flüchtiges Oel, *Campherkreosot* genannt worden.

Diese Oele werden auf folgende Weise geschieden: Man destillirt das rohe, noch nicht von Jod befreite Oel, ohne die Temperatur in der Retorte + 180° übersteigen zu lassen, wodurch jodhaltiges Camphin übergeht. Darauf wird die Vorlage gewechselt und die Temperatur erhöht, wo dann die beiden anderen Oele überdestilliren in Gestalt eines braungrauen dicken Oels, welches wie Kreosot riecht.

Diese beiden Oele werden dadurch geschieden, dass man sie mit einer starken Lösung von Kalihydrat behandelt, welches das Campherkreosot auflöst, dessen Geruch dadurch ganz verschwindet, und das Colophen zurücklässt.

Colophen.

Das *Colophen* wird durch Rectification zuerst über wasserfreier Kalkerde und darauf über Kalium gereinigt. Es ist ein dickes, gelbliches Oel, welches schön ins Violette schillert. Es hat einen milden Geschmack und einen angenehmen Geruch welcher dem der Veilchen ähnlich ist. Sein Siedepunkt ist sehr hoch. Es lässt sich entzünden und brennt mit einer leuchtenden, russenden Flamme, ist unlöslich in Wasser und in Spiritus, aber löslich in Alkohol, Aether, Terpenthinöl, Petroleum und Camphin. Löst man 2 Tropfen Oel in zwei Drachmen Alkohol und wirft ein wenig thierische Kohle auf den Gefässboden der Lösung, so wird dieselbe im reflectirten Lichte dunkelblau. Dieser Dichroismus hat wahrscheinlich den Namen veranlasst, weil Deville (Jahresb. 1842, S. 342) ein Oel beschrieben hat, er-

halten aus Terpenthinöl durch Schwefelsäure, welches denselben Dischroismus besitzt; aber Claus lässt es dahin gestellt, ob sie identisch sind. Bis dahin, wo dies ausgemittelt worden ist, wäre es unrichtig, beiden einerlei Namen zu geben.

Campherkreosot.

Das *Campherkreosot* wird durch eine Säure von dem Kali abgeschieden, gewaschen, getrocknet und über wasserfreie Kalkerde destillirt. Es ist leichter wie Wasser, coagulirt Albumin und wird von kaustischem Alkali aufgelöst. Schweitzer*) hat diesen Versuch wiederholt und behauptet, dass das Campherkreosot mit dem von ihm beschriebenem Carvacrol (Jahresb. 1843, S. 325) identisch sei, mit dem es vollkommen einerlei Geruch hat. Aber wenn auch beide denselben Geruch haben, so schwimmt das Campherkreosot auf Wasser, während das Carvacrol darin untersinkt, wenn alles richtig angegeben worden ist.

Camphin.

Das *Camphin* wird aus dem unter + 180° überdestillirten rohen Oel auf die Weise erhalten, dass man es noch einmal rectificirt, indem man eine Portion davon in der Retorte zurücklässt, die durch Campher verunreinigt sein kann. Darauf wird es mit einer starken Kalilauge geschüttelt, welche den grössten Theil von dem Jod wegnimmt, dann ein Paar Mal über mit Kalk gemengten Kalihydrat destillirt und nun ein Mal über Kalium. Die Probe, dass es rein ist, besteht darin, dass sich Kalium darin schmelzen lässt und dabei seinen Metallglanz behält, und dass eine kleine Probe davon, wenn man sie der Einwirkung von

*) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 118.

Chlorgas aussetzt, sich nicht rosenroth oder braun färbt, wodurch die geringsten Quantitäten von Jod darin entdeckt werden. Ist es nicht rein, so muss es über Kalium rectificirt werden.

Es bildet ein farbloses, dünnflüssiges Oel, welches angenehm riecht wie ein Gemenge von Muscatblumen und Terpenthinöl. Sein specif. Gewicht ist = 0,827 bei + 25°, und sein Siedepunkt fällt zwischen + 165° und + 170°. Es destillirt leicht und unverändert über, brennt mit leuchtender, russender Flamme, löst sich nicht in Wasser und in Spiritus, aber wohl in Alkohol, Aether, Terpenthinöl und Petroleum. Von Kalilauge und von verdünnten Säuren wird es nicht angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf, aber sie wird etwas gelblich dadurch. Nordhäuser Schwefelsäure wird dadurch braun, und in der Wärme entwickelt sich schweflige Säure. Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke wirkt in der Kälte wenig darauf ein. Rauchende Salpetersäure greift es mit Heftigkeit an und färbt dasselbe roth. Nach einer kurzen Einwirkung ist die rothe Farbe verschwunden, und das Camphin nur noch gelb. Dann ist es ein nach Zimmet riechendes Oel, welches Bestandtheile der Säure enthält. Lässt man die Salpetersäure lange Zeit darauf einwirken, so verwandelt es sich in ein dickes rothes Oel, welches sich mit Kali vereinigt und diesem einen süssen Geschmack ertheilt. Diese Verhältnisse hätten verdient, dass sie verfolgt worden wären, indem sie gewiss zu sehr wichtigen Resultaten geführt haben würden. Salzsäure in flüssiger Form wirkt nicht darauf ein, und ihr Gas wird wenig

davon absorbirt. Chlor und Brom wirken lebhaft darauf ein und entwickeln Wasserstoffsäuren daraus. Jod wirkt wenig darauf ein, aber es wird davon aufgelöst, und die gesättigte Lösung ist dunkelbraun.

Es wurde zusammengesetzt gefunden (C = 76,42) aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	87,29	87,38	18	87,327
Wasserstoff	12,72	12,85	32	12,673.

= C^9H^{16} oder $C^{18}H^{32}$. Von der Formel d Terpenthinöls unterscheidet es sich also, we man seine Formel zu C^9H^{16} nimmt, um 1 At Kohlenstoff weniger. Dieses Oel hat eine g ähnliche Zusammensetzung wie das Oel, welc Delalande (Jahresb. 1843, S. 341) aus Campl säure durch wasserfreie Phosphorsäure erhi und welches derselbe Campholèn nennt. A der Siedepunkt dieses Körpers ist nur + 1 und also 40 Grade niedriger, wie der des C phins. Claus vergleicht es auch mit Walth Menthèn (Jahresb. 1840, S. 483), für wel der letztere jedoch die Formel $C^{20}H^{36}$ geg hat, welche von der procentischen Zusam setzung des Camphins wenig abweicht.

Chlor und Brom substituiren Wasserst dem Camphin. Es wird dadurch um so sistenter, je mehr es von dem Salzbilde nimmt, und es erhält ein grösseres speci wicht, behält aber einen aromatischen terpe ähnlichen Geruch. Sonnenlicht treibt dies wirkung noch weiter, so dass die Verbi die Dicke von venedischem Terpenthin bek aber es bleibt farblos und neutral. Der

ser, welcher der Typentheorie in ihrer crasseren Form ergeben zu sein scheint, gibt nach ein Paar Analysen von Verbindungen, die auf einem unbestimmten Punkt stehen geblieben waren, Formeln für die Auswechselung von Wasserstoff gegen Chlor, Aequivalent für Aequivalent.

Campheramid.

Laurent*) gibt an, dass wenn man wasserfreie Camphersäure in wasserfreiem Alkohol auflöst, in die Lösung trocknes Ammoniakgas leitet, und dann die Flüssigkeit ziemlich stark erhitzt, durch Verdunstung des Alkohols ein syrupartiger Körper erhalten wird, der sich nicht im Wasser auflöst und nicht durch kalte Salzsäure zersetzt wird, welcher aber durch Behandlung mit Kalihydrat camphersaures Kali und Ammoniak liefert. Er wurde nicht analysirt. Aber offenbar kann er $C^{10}H^{14}N$, $C^{10}H^{14}O + NH$, oder $C^{10}H^{14}O^{2} + NH^{2}$ (Amid) sein.

Fermentolea.

Bley**) hat aufs Neue einige sogenannte Fermentolea hervorgebracht, d. h. solche Oele, die durch Gährung von frischen Pflanzen mit Wasser gebildet werden. Er liess Herba Millefolii mit Blumen in Wasser gähren und destillirte darauf die gegohrene Masse. Das natürliche blaue Oel wurde von dem Destillat abgenommen, und das, was in diesem aufgelöst sein konnte, mit Aether weggenommen. Das aetherhaltige Wasser wurde darauf mit Kochsalz gemengt, wodurch sich der Aether mit einem darin aufgelösten flüchtigen Oel abschied, welches bei der Verdunstung des Aethers zurückblieb. Dieses Oel war sehr ver-

*) Journ. f. pract. Chem. XXVII, 314.

**) Arch. der Pharm. XXX, 167.

schieden von dem blauen natürlichen. Es roch weinartig gewürzhaft, schmeckte bitter und hinterher scharf. Von dem Dampfe wurden die Augen stark gereizt. Es war löslich in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Bley glaubt, dass dieses Oel durch die Gährung gebildet worden wäre.

Aus Echium vulgare erhielt er auf ähnlich Weise durch Gährung ein flüchtiges Oel von wei gelber Farbe, welches leichter als Wasser wa und wie die früher hervorgebrachten Oele v derselben Art roch. Der Geruch haftet lange dem womit das Oel in Berührung kommt. Es sehr flüchtig, löst sich wenig in Wasser, w wohl dieses seinen Geruch annimmt, leichter gegen in Alkohol und in Aether. Mit kaustisch Kali gab es ein seifenartiges Gemenge.

46 Pfund Brennnesseln, Urtica urens, gal als sie auf dieselbe Weise behandelt wur ½ Loth eines flüchtigen Oels, welches dem hergehenden ganz ähnlich war, aber einen b benderen Geruch besass.

Fuselöl.

Kolbe*) hat in Wöhler's Laboratoriun nige Fuselöle aus Kornbranntwein untersucht. Riechende darin war dasselbe Oel, welches] der (Jahresb. 1839, S. 339, wo es Kornöl ge wird), beschrieben und analysirt hat, aber e trug darin nicht mehr, als höchstens ein Procent davon. Das Uebrige war oenanth Aethyloxyd, freie Oenanthsäure und freie garinsäure, die das Meiste ausmachte.

In Bezug darauf hat Mulder**) das F

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI. 53.

**) Scheik. Onderzoekingen etc. 3 Stuk. p. 296.

von Neuem untersucht, welches in einer Brennerei in Schiedam gewonnen war. In diesem Oel fand er eine kleine Portion Margarinsäure. Da man an den Orten, wo die Destillation mit einer concentrirten Maische geschieht, häufig Butter zuzusetzen pflegt, um das Ueberkochen oder Sprützen der Masse zu verhindern, so vermuthet er, dass sich dadurch viel Margarinsäure dem Fuselöl einmengen könne.

Kolbe's Fuselöl war jedoch nach den gleich anfangs angestellten Erkundigungen ohne Anwendung von Butter erhalten. Mulder bemerkt übrigens, dass sich bei der Destillation der Oenanthsäure jedesmal Margarinsäure bilde.

Gaultier de Claubry*) hat das Fuselöl aus dem von Runkelrüben bereiteten Branntwein untersucht. Im rohen Zustande ist es mit dem Kartoffelfuselöl identisch und hat auch dieselbe Zusammensetzung $= C^{10}H^{24}O^{2}$, aber durch Behandlung mit Schwefelsäure verwandelt es sich in ein Gemenge von vier verschiedenen flüchtigen Oelen, nämlich in

1. $C^{10}H^{22}O^{2}$, welches farblos ist, bei $+ 96^{0}$ siedet, durchdringend und betäubend riecht und sehr bitter schmeckt.

2. $C^{10}H^{22}O$, welches farblos ist, ätherartig riecht, geschmacklos ist, bei $+ 170^{0}$ siedet und Schwefelsäure roth färbt.

3. $C^{10}H^{20}$, welches wie faule Aepfel riecht, bei $+ 160^{0}$ siedet, sich nicht in Schwefelsäure auflöst und diese auch nicht färbt. Und in

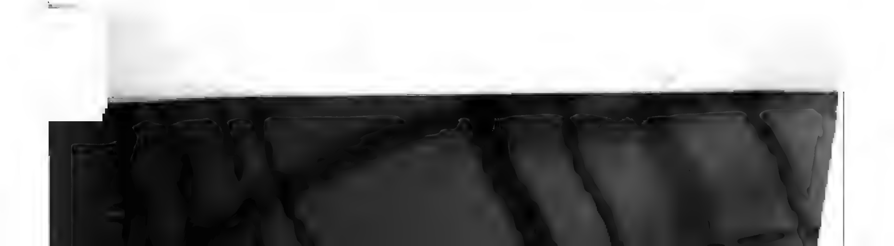
*) Ann. de Ch. u. Pharm. XLIV, 127.

4. $C^{10}H^{22}O^{2}$ (gleichwie Nr. 1), welches stark aber nicht bitter schmeckt, ätherartig riecht, und welches ein Gemenge von dem vorhergehenden mit einem vierten, welches nicht abgeschieden werden konnte, sein kann.

Welchen Werth diese summarischen Angaben haben, ist unmöglich zu sagen, so lange die Untersuchung nicht in ihrem ganzen Umfange bekannt gemacht worden ist. Wird das Kartoffel-Fuselöl als ein Alkohol betrachtet, so ist Nr. 1 der Aldehyd davon, Nr. 2 der Aether desselben und Nr. 3 mit Weinöl analog.

Harze. Copaiva-balsam.

Ich habe in meinem Lehrbuche der Chemi (dritte deutsche Aufl. VII, 42) gezeigt, dass sic die elektronegativen Harze in dem venedische Terpenthin mit Salzbasen vereinigen, ohne d flüchtige Oel, mit dem sie darin verbunden sin abzuscheiden. Diese Verbindung kann also gepaarten Säuren verglichen werden, aus der der Paarling nicht durch Basen ausgetrieben wi Fällt man die neutrale Verbindung des ven schen Terpenthins mit Kali durch Salze Erden und Metallen, so erhält man pulverförn Niederschläge, in denen das Terpenthinöl chem gebunden ist, und welche ausgewaschen unc trocknet werden können, ohne dass sie ihre verförmige Beschaffenheit verlieren, und dass sich die Gegenwart des Terpenthinöls den Geruch darin entdecken lässt. Verbinde aber die Base mit einer stärkeren Säure, hält man den natürlichen Balsam mit seine wöhnlichen Eigenschaften wieder, und da kann daraus auf die gewöhnliche Weise abge den werden. Diese Eigenschaft scheint d



türlichen Balsamen, welche elektronegative Harze enthalten, im Allgemeinen anzugehören. Man hat schon lange gewusst, dass sich der Copaivabalsam mit Talkerde zu einer festen Verbindung vereinigt. Thierry *) hat gezeigt, dass 15 Th. Copaivabalsam 1 Th. Kalkhydrat, wenn man sie innig mengt und das Gemenge einige Stunden lang an einen warmen Ort stellt, auflösen und damit beim Erkalten fest werden, ohne dass sich Oel daraus abscheidet. Dies ist dieselbe Art von Verbindung.

Copal.

Filhol **) hat den Copal einer Untersuchung unterworfen. Er stellt drei Hauptarten von diesem Harz auf, nämlich den ostindischen, afrikanischen und westindischen Copal. Der erstere kommt am häufigsten im Handel vor, der zweite ist der seltenste und der dritte wird selten im Handel angetroffen, weil er weniger hart ist und deshalb nicht gesucht wird.

Er analysirte durch Verbrennung mehrere Sorten davon mit folgenden Resultaten:

	Cop. v. Calcutta	v. Bombay	v. Madagascar
Kohlenstoff	80,66	79,70	79,80
Wasserstoff	10,57	9,90	10,78
Sauerstoff	8,77	10,40	9,42

Ein Copal v. Calcutta, der in Pulverform einen Monat lang dem Zutritt der Luft an einem warmen Ort (etuve) ausgesetzt gewesen war, und ein Copal, der beim Pulverisiren geschlämmt wurde und nachher gleichfalls lange Zeit dem Zutritt der Luft aus-

*) Journ. de Ch. et de Pharm. I, 310.

**) Daselbst, 301. 507.

gesetzt worden war, wurden mit folgenden Resultaten analysirt:

	Nr. 1.	Nr. 2.
Kohlenstoff	77,05	71,34
Wasserstoff	10,06	9,22
Sauerstoff	12,89	19,41.

Die Ursache dieser Veränderungen hängt, wie schon Unverdorben gezeigt hat, davon ab, dass die weniger löslichen Harze Sauerstoff absorbiren und sich dadurch in lösliche verwandeln. Auch waren beide Proben in Alkohol und Aether löslich. Derozier hat seine Bereitung von Copal-Firniss darauf gegründet, indem er den pulverisirten Copal schlämmt und dann der Luft aussetzt, bis er völlig löslich geworden ist.

Filhol wiederholt an mehreren Stellen, dass seine Resultate nicht mit denen von Unverdorben, so wie nicht mit denen, welche ich nach meinen Versuchen in meinem Lehrbuche angegeben habe, übereinstimmten. Inzwischen bestätigen sie die von Unverdorben, aber er hat die Harze, welche er erhielt, nicht so ausführlich studirt, dass eine bestimmte Vergleichung zwischen ihnen und denen von Unverdorben gemacht werden kann. Geringe Farben-Verschiedenheiten beruhen gewöhnlich auf Zufälligkeiten. Die Abweichung von meinen Resultaten liegt offenbar darin, dass der Copal, welcher zu meinen Versuchen angewendet wurde, so lange verwahrt worden war, dass er nichts mehr von den unlöslichen Harzen enthielt.

Er unterwarf den ostindischen Copal einer Analyse, wobei er Unverdorben's Methode befolgte und dieselben Resultate erhielt.

Das *Alphaharz* fand er zusammengesetzt (C = 75,0) aus:

	Das Harz für sich.	Das Harz verbunden mit Pb.		
	Gefunden.	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	76,91	77,12	40	77,18
Wasserstoff	10,13	10,03	62	9,93
Sauerstoff	12,96	12,85	5	12,89.

Atomgewicht = 3886,87, und durch eine directe Analyse des Bleisalzes = 3911.

Das Betaharz fand er bei zwei Analysen ebenso zusammengesetzt wie das vorhergehende, von dem es also eine isomerische Modification ist. In dem oben angeführten oxydirten Copal war also das Harz Nr. 1 Alpha- und Betaharz, aber Nr. 2 muss nicht mehr Copal gewesen sein, weil alle übrigen Harze kohlenstoffreicher sind, als die Alpha- und Betaharze. Ein characteristischer Unterschied zwischen diesen beiden Harzen besteht darin, dass das Kupferoxydresinat von dem Alphaharz grünblau, unlöslich in Alkohol und auflöslich in Aether ist, während das von dem Betaharz rein grün und selbst in schwächerem Alkohol, so wie auch in Aether löslich ist, wie dies schon Unverdorben fand.

Das Gammaharz fand er zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	80,70	40	81,37
Wasserstoff	10,43	62	10,49
Sauerstoff	8,87	3	8,14

Die Analyse hat 0,67 Proc. Kohlenstoff zu wenig gegeben.

Dieses Harz berechnet er aber doch so, dass es ein niedrigerer Oxydationsgrad von demselben

Radical gewesen sei, welches in den beiden vorhergehenden enthalten ist.

Das *Deltaharz* wurde nicht analysirt.

Das *Epsilonharz* fand er zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	81,16	40	83,638
Wasserstoff	10,54	62	10,786
Sauerstoff	8,30	2	5,576

Hier hat er jedoch die Theorie die Erfahrung beherrschen lassen. Es ist offenbar nach der Forme für das Gammaharz zusammengesetzt und dürft damit isomerisch sein. Um nicht die Abweichun der Theorie von dem Resultat der Analyse v Augen zu legen, führt er die Formel an, ob sie mit dem danach berechneten Resultat zu l gleiten.

Einen sogenannten Copal tendre von Ostind fand er zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	85,3
Wasserstoff	11,5
Sauerstoff	8,2.

Es war ein schönes, durchsichtiges, farbl Harz, welches bei + 100° schmolz, sich w löste in wasserfreiem Alkohol, aber leicht vollkommen in kaltem Terpenthinöl. (Dam harz ?).

Pflanzenfarben. Veränderung derselben in dem prismatischen Farbenbilde.

Herschel*) hat verschiedene Versuche das Verhalten der Pflanzenfarben in dem pı tischen Farbenbilde angestellt. In Rücksicl die bekannte Farbenveränderung, welche die Farbe des Guajacharzes durch das rothe erleidet, und welche sie auch in einer ge

*) Phil. Mag. XXI, 225.

erhöhten Temperatur erfährt, fand er, dass diese Veränderung von Grün in Gelb in dem Spectrum nicht eine Folge der Wärmestrahlen des rothen Endes, sondern die des Einflusses des rothen Lichtes entweder allein oder in Verbindung mit Wärmestrahlen ist, indem die Veränderung am stärksten stattfindet, wo das rothe Licht am intensivsten ist, und abnimmt nach dem äussersten Ende zu und darüber hinaus nicht stattfindet, woselbst doch die Wärmestrahlen am intensivsten sind.

Die Einzelheiten dieser zahlreichen Versuche sind noch nicht im Druck mitgetheilt worden. Ich dürfte also in Zukunft Gelegenheit erhalten, auf sie wieder zurückzukommen. Die aus ihnen gezogenen allgemeinen Resultate sind folgende:

Das Licht zerstört entweder eine Pflanzenfarbe (er wandte hauptsächlich die Farbe von Blumenkronen und von Blättern an), so dass sie völlig gebleicht wird, oder es bleibt eine andere Farbe übrig, entweder als Folge einer chemischen Veränderung der Farbe, oder durch Zerstörung einer Farbe mit Zurücklassung einer anderen.

Die Wirkung des Farbenbildes ist begrenzt von den leuchtenden Strahlen und sie findet weder ausserhalb des violetten noch ausserhalb des rothen Endes statt.

Jede Farbe erleidet die grösste Veränderung in den Strahlen, welche die Complementfarben dazu haben. Z. B. werden Gelb und Rothgelb am schnellsten durch die blauen Strahlen zerstört, und Blau durch die rothen, brandgelben und gelben Strahlen.

Indigo. Probe auf seine Reinheit.

Schlumberger*) hat verschiedene Vorschriften mitgetheilt, um mittelst Chlorkalk den im Handel vorkommenden Indigo auf den Gehalt an reinem Indigblau zu prüfen. Da dies eigentlich in die Technologie gehört, so begnüge ich mich damit, auf die Arbeit zu verweisen.

Er erklärt diese Probe für ganz zuverlässi Es wäre sonderbar, wenn dem so wäre, da Chl auf alle Gemengtheile des rohen Indigo's e wirkt. Der Werth, welchen diese Probe besit kann nur in der grösseren Schnelligkeit lieg mit der die Reaction auf das Indigblau ausge wird.

Dana**) hat eine andere Methode angege nach welcher man den Indigo mit kohlensau Natron kocht, während dessen Zinnchlorür setzt wird. Aus der klaren Lösung wird der Indigo durch eine Lösung von Kalibich niedergeschlagen, die Flüssigkeit filtrirt un Niederschlag mit siedender verdünnter Sal gewaschen, wodurch Chromoxydhydrat au gen wird, worauf man den Indigo trocknet, und zu Asche verbrennt, deren Gewich abgezogen wird. Wird diese Prüfung mit schem Kali ausgeführt, so hat man den V dass, so lange sich Zinnoxydul in dem K gelöst befindet, kein Indigblau aus der niederfällt, weshalb das Ungelöste mit ei sung von Zinnoxydul in Alkali gewaschen kann; wenn dann das Chromat hinzuko bleibt das Zinnoxyd aufgelöst, währen

*) Journ. f. pract. Chem. XXVI, 217.

**) Daselbst, 398.

anderes als Indigblau und Chromoxyd niedergeschlagen werden.

Reinigung des Indigblau's.

Fritzsche*) hat folgende Reinigungsmethode des Indigblau's angegeben, die alle bisher versuchten zu übertreffen scheint, um diesen Körper in chemisch reinem Zustande zu erhalten.

Man bringt 1 Th. rohen, zu Pulver geriebenen Indigo und 1 Th. Traubenzucker in eine Flasche, welche 40 Th. Wasser fasst, füllt dieselbe zur Hälfte mit heissem Alkohol an, vermischt dann $1\frac{1}{2}$ Th. von einer concentrirten Lösung von Natronhydrat mit 20 Th. Alkohol und füllt mit diesem Gemenge die Flasche ganz an, worauf man sie verschliesst und sich selbst überlässt. Das Liquidum bekommt bald eine so tiefe gelbrothe Farbe, dass es nur an den Rändern durchsichtig ist. Das Alkali leitet, wie bereits bekannt war, eine Metamorphose des Traubenzuckers ein, wodurch sich das Indénoxydul mit Wasserstoff zu Isaténoxydul vereinigt, welches von dem Natron aufgelöst wird. Nach Beendigung dieser Veränderung und nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird sie durch einen Heber klar abgenommen. Diese Lösung hat die Eigenschaft, dass sich nicht das Indénoxydul in demselben Augenblick, wo es sich wieder bildet, niederschlägt, wie dies mit Lösungen in Wasser stattfindet, sondern die Flüssigkeit durchläuft alle Nüancen von Roth und Violett bis in Blau, und das Indénoxydul setzt sich in dem Maasse, wie die Luft zutreten kann, in mikroscopischen Krystallschuppen daraus ab, deren Grösse von der Schnelligkeit abhängt, womit die Oxydation statt-

*) Journ. f. pract. Chem. XXVIII, 16.

findet. Je langsamer dieselbe geschieht, dest
grösser werden sie. Alles, was das Natron i
Uebrigen aus dem rohen Indigo aufgelöst hab
konnte, bleibt in der Lösung zurück. Nachde
sich das Isaténoxydul wieder in Indénoxy
verwandelt hat, wird dasselbe auf ein Filt
genommen, gewaschen, anfangs mit Alkohol,
darin lösliche Theile zu entfernen, und da
mit Wasser, um ein wenig glucinsaures Na
auszuziehen, welches sich auf Kosten des Zuc
gebildet hat, und welches in Alkohol u
lich ist.

Dies würde, wenn man eine sichere Met
hätte, aus dem Ungelösten von dem Indigo
Isaténoxydulnatron auszuwaschen, die leic
und sicherste Methode werden, um den
Indigo auf seinen Handelswerth zu prüfen.
Fritzsche hofft sie dazu anwendbar m
zu können.

Marchand hat sie als Reinigungsm
geprüft und die Angabe bestätigt. Aber er
dass es zur vollkommenen Reinheit erfor
sei, das Indénoxydul noch einmal dersel
handlung zu unterwerfen.

Bromaniloid. Fritzsche*) hat ferner den Einflu
Brom auf Anilin ($C^{12}H^{8}+NH^{2}$, Jahresb
S. 374) untersucht. Wird ein Anilinsalz i
Wasser aufgelöst und die Lösung mit e
sättigten Lösung von Brom in Wasser ve
so entsteht ein röthlicher krystallinische
schlag, während der Geruch nach Br

*) Bullet. phys. math. de l'Acad. de St. P
I, p. 29.

schwindet. Man setzt so viel Bromwasser hinzu, dass zuletzt der Bromgeruch nicht völlig verschwindet, giesst das Liquidum von dem Niederschlage ab und wäscht diesen aus.

Die rothe Farbe der trocknen Masse rührt von einem fremden, gleichzeitig gebildeten Körper her, von dem die neue Verbindung, welche *Bromaniloid* genannt worden ist, durch Destillation befreit werden muss. Man bläst am Ende eines Glasrohrs eine kleine längliche Kugel aus, biegt dasselbe in der Mitte in einen rechten Winkel, legt das Pulver in die Kugel und ein Stück in den Schenkel hinauf, setzt diesen Theil des Rohrs in eine Sandkapelle so tief ein, dass der Sand aussen weiter hinauf wie im Innern die Masse reicht, und destillirt dann bei mässiger Hitze das Bromaniloid über, welches, wenn nicht das Glas oberhalb der geschmolzenen Masse stark erhitzt worden wäre, mechanisch am Glase hinaufkriechen und gefärbt übergehen würde. Das Destillat erstarrt beim Erkalten krystallinisch und wird durch Auflösen in siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält es auch durch Vermischung von Anilin mit Brom ohne Wasser; das Gemenge erhitzt sich, entwickelt Bromwasserstoffsäure und erstarrt zuletzt krystallinisch. Um aber die Einwirkung des Broms zu vollenden, giesst man ein wenig Alkohol darauf und setzt das Brom in kleinen Portionen nach einander hinzu, bis der Geruch danach nicht mehr verschwindet. Man erhält dann einen grünlich grauen, krystallinischen Niederschlag, den man mit kaltem Alkohol abwäscht und darauf reinigt durch Auflösen in

siedendem Alkohol und Umkrystallisiren, ohne vorhergegangene Destillation.

Das Bromaniloid bildet glänzende, farblose Nadeln, lässt sich leicht zu Pulver reiben, schmilzt bei + 117° zu einem klaren, farblosen Liquidum welches bei + 300° siedet und unverändert übe destillirt, worauf es krystallinisch erstarrt. I ist völlig neutral, unlöslich in Wasser, wen löslich in kaltem, aber leichtlöslich in siedend Alkohol und in Aether. Kaustisches Kali zers es nicht im Sieden. Es löst sich in war Schwefelsäure und schiesst daraus an, der I wird durch Wasser krystallinisch daraus nie geschlagen. Kocht man es damit, so fäng an zersetzt zu werden, und die Säure färbt purpurroth. Concentrirte Salpetersäure ze es im Sieden. Es wurde zusammengesetz funden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	22,27	12	22,16
Wasserstoff	1,21	8	1,23
Stickstoff	4,72	2	4,36
Brom . .	71,89	6	72,25

Fritzsche gibt dafür die wenig wahr liche Formel = $C^{12}H^{8} + NBr^{5}$.

Indigsalpetersäure.

Marchand*) hat die Indigsalpet Dumas's Acide anilique (Jahresb. 1843, einer neuen Untersuchung unterworfen durch die Richtigkeit der von Dumas a ten Analyse bestätigt. Aber Marchan suche zeigen, dass die krystallisirte Säure Wasser enthält, von denen zwei durch

*) Journ. f. pract. Ch. XXVI, 385.

bis zu + 120° ausgetrieben werden können, aber doch nicht so, dass man ein genaues Resultat bekommt, weil auch die Säure bei dieser Temperatur anfängt, sich zu verflüchtigen. Er bestimmte den genauen Wassergehalt dadurch, dass er sowohl bei + 230° als auch bei gewöhnlicher Lufttemperatur getrocknete krystallisirte Säure analysirte, wodurch es sich ergab, dass die erste $= C^{14}H^{8}O^{4}\ddot{N} + \dot{H}$ und die letztere $= C^{14}H^{8}O^{4}\ddot{N} + 3\dot{H}$ ist. Die beiden Atome Wasser gehen auch verloren, wenn man sie lange Zeit dem Einfluss von trockner Luft aussetzt.

Marchand hat mehrere von den Salzen dieser Säure untersucht. Das *Kalisalz* wird erhalten, wenn man die Säure in kaustischem Kali im Ueberschuss auflöst und die Lösung verdunstet. War die Säure nicht völlig rein, so wird die Kaliflüssigkeit braun, aber aus der verdunsteten Flüssigkeit schiesst das Kalisalz rein und in schönen, gelben Krystallen an, die mit kaltem Wasser wohl ausgewaschen werden müssen, um sie von anhängendem Kali zu befreien. Es hat nach richtigem Auswaschen eine constante Zusammensetzung, und enthält 21,33 Proc. Kali, was 1 At. Kali auf 1 At. Säure entspricht. Es ist wasserfrei, löst sich schwierig in kaltem Wasser, leichter in siedendem, so wie auch in Alkohol. — Aus der Kalilauge so wie auch aus dem Waschwasser fällt Schwefelsäure die Indigsalpetersäure schön weiss.

Das *Ammoniaksalz* schiesst in schönen gelben Krystallen an, und ist ebenfalls wasserfrei. Beim gelinden Erhitzen geht zuerst das Ammo-

niak weg und dann erst sublimirt sich die freie Säure.

Das *Barytsalz* wird erhalten, wenn man eine Lösung der Säure in siedendem Wasser mit kohlensaurer Baryterde sättigt, und die Flüssigkeit siedend filtrirt. Beim Erkalten schiesst dann das Salz in Büscheln von feinen Nadeln an. War die Säure nicht rein, so fällt mit der ungelösten kohlensauren Baryterde ein gefärbtes unreines Salz nieder, welches die fremden Bestandtheile hartnäckig zurückhält. Das Salz enthält 5 Atome Krystallwasser, von denen es durch Erhitzen 4 verliert, aber 1 Atom noch bei + 100° zurückhält. 5 Atome Wasser betragen 15,23 Proc., von denen sich 12,67 Proc. verflüchtigen. Das so getrocknete Salz enthält 3,46 Proc. Wasser.

Wird das Salz bis zum angehenden Glühen erhitzt, so zersetzt es sich augenblicklich mit starkem Aufblähen, aber ohne Detonation und ohne Feuererscheinung. Dabei bleibt eine kohlige pyrophorische Masse zurück, die sich in der Luft entzündet und mit Zurücklassung von kohlensaurer Baryterde verbrennt. Geschieht das Erhitzen anhaltend, und nicht so stark, dass sich das Salz zersetzt, so sublimirt sich die Hälfte der Säure davon mit Zurücklassung eines basischen Salzes. Dasselbe Salz wird auch erhalten, wenn man zu einer siedenden Auflösung der Säure einen Ueberschuss von Barythydrat setzt, oder wenn man eine im Sieden gesättigte Auflösung des neutralen Salzes mit kaustischem Ammoniak niederschlägt, wodurch es dem chromsauren Bleioxyd ganz ähnlich abgeschieden wird. Es besteht aus 1 Atom

Säure, 2 Atomen Baryterde (= 41,14 Proc.) und 5 Atomen Wasser (= 12,09 Proc.).

Das *Silbersalz* schlägt sich in Gestalt eines dicken, gelben Magma's nieder, löst sich in siedendem Wasser und schiesst daraus in strohgelben Nadeln an, die sternförmig zusammenwachsen. Es wird im Sonnenlicht braun, bläht sich beim Erhitzen zu einer dunkelgrauen Vegetation (vermuthlich Paracyansilber) auf, die beim Glühen Silber zurücklässt. Es enthält kein Wasser.

Wir werden weiter unten sehen, dass die Indigsalpetersäure auch aus Salicin erhalten werden kann.

Doppelsalze von Indénoxyd und Alkalien.

Laurent *) hat neue Untersuchungen über die Producte der Metamorphose des Indigblau's mitgetheilt.

Das Indénoxyd (die Verbindung von 1 Atom Indigblau mit 2 Atomen Sauerstoff, Laurent's Isatin, Jahresb. 1843, S. 412), vereinigt sich nicht mit schwefliger Säure, weder wenn sie in Gasform sich einander berühren, noch wenn sie in concentrirter Auflösung zusammenkommen. Wird aber das Indénoxyd zuerst mit Kali vereinigt und dann schweflige Säure eingeleitet, oder wird das Indénoxyd in zweifach schwefligsaurem Kali im Sieden bis zur Sättigung des Salzes aufgelöst und die Lösung zur Krystallisation verdunstet, so schiesst daraus ein Doppelsalz von schwefligsaurem Kali und schwefligsaurem Indénoxyd an $= C^{16}H^{10}N^{2}O^{4}\ddot{S} + \dot{K}\ddot{S}$ oder $Jv\ddot{S} + \dot{K}\ddot{S}$. Dieselbe Verbindungsart hat auch Bestand mit

*) Revue scientifique et industrielle X, 269. Auszug im Journ. f. pract. Chem. XXVI, 123.

morphose des Indigo's, die Salzbilder enthalten, mit schwefliger Säure und mit Kali vereinigt werden.

Leitet man z. B. einen Strom von schwefligsaurem Gas in chlorisatinsaures Kali (Jahresb. 1841, S. 423), so schiesst aus der Lösung, wenn sie verdunstet worden ist, ein strohgelbes Salz in platten Fasern an, die in kaltem Wasser schwer auflöslich sind. Es ist dies eine entsprechende Verbindung, worin das Chlorisatin ein Doppelsalz mit schwefliger Säure und mit Kali gibt, 1 Atom von jedem und ohne Wasser.

Wird Bichlorisatin mit zweifach schwefligsaurem Kali gekocht, so vereinigen sich auch diese zu einem, in kleinen gelben Nadeln anschiessenden Salz, welches in siedendem Wasser wenig löslich ist, und aus 1 Atom von jedem besteht.

Wird schwefligsaures Gas in eine Lösung von bibromisatinsaurem Kali geleitet, so schlägt sich eine gelbe Doppelverbindung von 1 Atom schwefligsaurem Bibromisatin und 1 Atom schwefligsaurem Kali nieder, welche im Wasser wenig löslich ist.

Die hier angeführten Verbindungen scheinen mehr für die Ansicht zu sprechen, dass diese Metamorphosenproducte organische Oxyde verbunden mit Chlorkohlenstoff enthalten, wie ich im Jahresb. 1843, S. 438, angeführt habe, und dass der letztere als Paarling dem Oxyde folgt. Laurent nennt sie *Chlorisatosulfites*, *Chlorisatanésulfites* und *Bromisatanésulfites*.

Isaténsesquioxydul.

Ich führte im letzten Jahresberichte S. 418 an, dass Erdmann ein Isaténsesquioxydul durch Be-

handlung des Indénoxyds mit Ammoniumsulfhydrat dargestellt hat. Dieser Körper ist nun auch von Laurent auf die Weise hervorgebracht worden, dass er Isaténoxysulfuret (Sulfésathyde L. = $C^{16}H^{12}N^2O^2 + C^{16}H^{12}N^2S^4$) mit zweifach schwefligsaurem Ammoniumoxyd kochte, wodurch er bei einem Versuche ein weisses Pulver erhielt, welches sich in siedendem Alkohol löste und daraus in mikroscopischen Krystallen anschoss. Das Resultat der Analyse stimmt in allen Theilen mit dem von Erdmann (den Laurent aber nicht erwähnt) überein, und er gibt dafür die Formel $C^{16}H^{12}N^2O^3$. Erdmann nannte es *Isatyd* und von Laurent ist es *Isatane* genannt worden.

Isaténschwefelsäure.

Wird das Isaténoxysulfuret statt dessen in der Kälte mit zweifach schwefligsaurem Ammoniumoxyd behandelt, so erhält man in Folge der Verwandlung des Oxysulfurets in andere Producte, von denen mehrere in der Flüssigkeit löslich sind, ein neues in der Flüssigkeit lösliches Salz, welches am besten erhalten werden soll, wenn man das Oxysulfuret in wenig Alkohol löst und die Lösung mit zweifach schwefligsaurem Ammoniumoxyd vermischt und kocht, bis sich alles aufgelöst und ein graulicher Niederschlag gebildet hat, von dem man die Flüssigkeit abfiltrirt und fast zur Trockne verdunstet. Die Masse wird wieder in Wasser aufgelöst, filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, während welcher das Salz in grossen, rectangulären Tafeln anschiesst. Sollte es nicht anschiessen wollen, so wird die Lösung wieder eingetrocknet und der Rückstand in siedendem Alkohol aufgelöst, aus dem es dann

in feinen Prismen anschiesst, die mit Wasser umkrystallisirt werden.

Die Krystalle sind blassgelb, leicht löslich in Wasser, jedoch in Alkohol lösen sie sich weniger leicht. Salzsäure entwickelt daraus keine schweflige Säure und bringt keinen Niederschlag darin hervor. Chlor bildet keine freie Schwefelsäure darin und schlägt nichts daraus nieder, aber das Salz schiesst nach der Verdunstung in Nadeln und nicht in Tafeln an. Es gibt keinen Niederschlag mit den Salzen der alkalischen Erden, der Thonerde, des Bleioxyds, oder mit Silbersalzen. Es enthält 2 Atome Wasser, welche bei $+ 100^{0}$ weggehen.

Das Salz wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	38,9	16	38,7
Wasserstoff	4,1	20	4,0
Stickstoff	10,8	4	11,2
Schwefel	14,2	2	13,0
Sauerstoff	24,6	8	25,8
Wasser	7,4	2	7,3

Laurent betrachtet es als ein Ammoniumoxydsalz von einer Säure, der er den lächerlichen Namen *Acide Sulfisataneux* gibt und deren Salze er *Sulfisatanite* nennt. Er gibt dafür die Formel $C^{16} H^{12} N^{2} O^{5} \ddot{S} + \dot{N}H^{4} \ddot{S} + 2 \dot{H}$. Das erste Glied darin enthält dann Isaténsesquioxydul, Laurent's Isatane. Davon ist der Name abgeleitet worden.

Wird in die Lösung dieses Salzes in Alkohol eine Lösung von Platinchlorid in Alkohol getropft, so lange sich noch Platinsalmiak niederschlägt, die Flüssigkeit filtrirt und durch Schwefelwasser-

stoff von überschüssig zugesetztem Platinchlorid befreit, so erhält man durch Verdunstung der klaren Flüssigkeit die wasserhaltige Säure in platten Nadeln angeschossen.

Aus dem Verhalten, welches das Ammoniumoxydsalz zu Salzsäure und Chlor zeigt, ist es klar, dass diese Säure keine gepaarte schweflige Säure ist, wofür wir auch bis jetzt noch keine Beispiele haben *).

Die wahrscheinlichste Formel, welche man für diese Säure geben kann, ist $C^{16}H^{12}N^{2}O^{2}\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$, d. h. sie ist eine gepaarte Schwefelsäure, deren Paarling schwefligsaures Isaténoxydul ist. Von solchen gepaarten Schwefelsäuren haben wir viele Beispiele. Sie könnte dann *Isaténschwefelsäure* genannt werden. Wenn es sich in Zukunft ausweisen sollte, dass gepaarte Unterschwefelsäuren existiren, was wohl jetzt noch als unentschieden betrachtet werden muss, so ist sie offenbar eine gepaarte Unterschwefelsäure, deren Paarling Isaténoxydul ist.

Rosindénschwefelsäure.

Rosindénoxyd (Laurent's Indine = $C^{52}H^{24}N^{4}O^{4}$) gibt, wenn man es mit Alkohol und zweifach schwefligsaurem Ammoniumoxyd kocht, ein ganz entsprechendes Salz von einer gepaarten Schwefelsäure, welche auch nicht durch Salzsäure zersetzt wird. Sie ist jedoch nicht genauer untersucht worden.

Verbindungen des Indénoxyds mit Basen.

Es ist schon aus älteren Versuchen bekannt,

---

*) Die Zusammensetzung der im Jahresb. 1841, S. 515, angeführten Sulfäthylschwefelsäure lässt sich allerdings so erklären, aber das Saure darin ist doch am wahrscheinlichsten Schwefelsäure.

dass sich das Indénoxyd mit Kali zu einer dunklen, violetten Auflösung vereinigt, die sich bald nachher dadurch verwandelt, dass das Indénoxyd die Bestandtheile von 1 Atom Wasser aufnimmt und isaténsaures Kali ($\dot{K} + C^{16} H^{12} N^2 O^5$) gebildet wird. Die Verbindung mit Ammoniumoxyd erhält sich dagegen besser. Das Indénoxyd löst sich mit tief carminrother Farbe in Ammoniak auf und wird daraus durch Säuren unverändert wieder gefällt. Wird in diese Lösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd getropft, so bekommt man einen carminrothen Niederschlag, der nach Laurent's Analyse aus 1 Atom Indénoxyd und 1 Atom Silberoxyd besteht $= \dot{A}g\,J\nu$. Man erhält ihn auch, wenn man die Lösung eines von den vorhin angeführten schwefligsauren Indénoxyd-Doppelsalzen mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, und dann mit salpetersaurem Silberoxyd niederschlägt, oder wenn man das Salz zuerst mit salpetersaurem Silberoxyd fällt und dann Ammoniak hinzusetzt, und auch wenn man das Ammoniak mit dem Silbersalze mischt und mit diesem Gemisch das Salz fällt.

Das Indénoxyd-Silberoxyd ist in kaustischem Ammoniak unlöslich und es fällt schön carminroth und krystallinisch nieder, wenn man viel Ammoniak angewendet hat, während es sich bei Anwendung von weniger Ammoniak gelatinös und rostroth niederschlägt, wiewohl es dann dieselbe Zusammensetzung hat. Es ist zu bedauern, dass nicht untersucht wurde, ob durch Wärme 1 Atom Wasser aus der Verbindung abgeschieden werden kann, ohne dass diese im Uebrigen zerstört wird,

wodurch vielleicht die im Jahresberichte 1843 S. 445 aufgestellte Frage: ob nicht das Indénoxyd = $C^{16}H^{10}N^2O^5 + \dot{H}$ sein könne, was für die Kenntniss der richtigen Natur des Indéns und der Oxyde desselben so wichtig ist, hätte beantwortet werden können.

Das Indénoxyd scheint auch mit Ammoniak und Zinnchlorür ein rosenröthes Indénoxydzinnoxydul hervorbringen zu können.

Chlorisatin und Bromisatin geben auf ähnliche Weise mit Silberoxyd rothe oder violette Verbindungen, die auf dieselbe Weise hervorgebracht werden.

Hämatoxylin.

Erdmann hat das Hämatoxylin (Chevreul's Hématine) einer ausführlichen Untersuchung unterworfen. Man erhält es bekanntlich aus dem Wasserextracte des Blauholzes, des Holzes von Hämatoxylon Campechianum. Aber die Mühe der Bereitung wird sehr abgekürzt, wenn man dazu das im Handel vorkommende Blauholzextract anwendet. Dasselbe wird zu Pulver gerieben, mit einer grossen Menge Quarzsand gemengt, um das Zusammenbacken desselben zu verhindern, und dann mit Aether so lange extrahirt, als dieser gefärbt durchgeht. Derselbe löst ausser dem Hämatoxylin auch noch andere Stoffe auf, die demselben eine braungelbe Farbe ertheilen. Der Aether wird davon abdestillirt, bis der Rückstand syrupdick geworden ist, den man dann mit Wasser verdünnt, aus welchem durch Auskochen die Luft entfernt worden ist und durch freiwillige Verdunstung anschiessen lässt, was ge-

*) Journ. f. pr. Chem. XXVII, 193.

Es glückte nicht durch bestimmte Verbindungen des Hämatoxylins mit Basen das Atomgewicht, so wie es aus der Formel folgt, zu controliren. Aber das Hämatoxylin vereinigt sich mit Wasser, und seine Krystalle enthalten Krystallwasser, dessen Quantität bestimmt wurde. Das Hämatoxylin, welches aus einer im Sieden gesättigten Lösung anschiesst, wenn sie in einer verschlossenen Flasche erkaltet, bildet langsam Krusten von körnigen Krystallen, die weit empfindlicher gegen Licht sind, wie die vorher beschriebenen. Dieselben enthalten 6,6 Proc. Wasser, sowohl durch Austreiben desselben bei $+120^{0}$, als auch durch die Verbrennungsanalyse der im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Krystalle. Dies ist eine Quantität von Wasser, die $\frac{1}{5}$ von dem Sauerstoff in dem damit verbundenen Hämatoxylin enthält. Wenn dieses 15 Atome Sauerstoff enthält, so beträgt das Wasser drei Atome. Die rechtwinkligen Prismen dagegen, welche sich bei freiwilliger Verdunstung absetzen, enthalten 16,03 Proc. oder 8 Atome Wasser, und sie verwittern im luftleeren Raume über Schwefelsäure, wobei sie wahrscheinlich 5 Atome Wasser verlieren, indem das körnige Hämatoxylin auf diese Weise kein Wasser abgibt. Die Uebereinstimmung dieser Atomzahl des Wassers scheint also die Richtigkeit der Formel für das Hämatoxylin zu bestätigen.

Säuren wirken, wenn sie verdünnt sind, wenig auf das Hämatoxylin ein. Sie lösen dasselbe auf und die Lösung ist roth, aber das Hämatoxylin schiesst wieder gelb daraus an. Von concentrirter

Schwefelsäure wird das Hämatoxylin mit braungelber Farbe aufgelöst; wird aber die Lösung gleich darauf mit Wasser verdünnt, so erkennt man aus dem Verhalten der Flüssigkeit zu Kali, dass das Hämatoxylin noch unverändert ist. Lässt man die Lösung längere Zeit stehen, besonders wenn man sie gelinde erwärmt, so fällt Kali nach der Verdunstung daraus einen braunen, in Wasser unlöslichen Körper. Hat man das Gemenge stärker erhitzt, so fällt Wasser einen braunen, in der verdünnten Säure unlöslichen Körper, der sich während des Waschens mit reinem Wasser auflöst. Durch Salpetersäure wird das Hämatoxylin auch in der Kälte zerstört, und aus der gelben Lösung schiesst Oxalsäure an. Chromsäure zerstört es mit heftiger Gasentwickelung. Auch Chlorgas, wenn es in seine Lösung geleitet wird, verwandelt es in eine dunkel braungelbe Masse, welche im Wasser löslich ist.

Das Hämatoxylin bildet mit Basen ungefärbte oder gelbliche Verbindungen, aber dieselben können nur bei absolutem Abschluss von Sauerstoffgas hervorgebracht werden. Derselbe wird, sobald er die Verbindung berührt, absorbirt, wodurch sich dieselbe blassblau, dann dunkler blau und zuletzt braunroth färbt. In einer luftfreien Hämatoxylinlösung gibt luftfreies Barytwasser einen weissen Niederschlag, der, wenn Luft hinzutritt, jene Farben-Veränderungen durchläuft, und wird dann die Baryterde mit einer Säure ausgezogen, so bleibt nicht mehr Hämatoxylin zurück, sondern ein Product der Metamorphose desselben. Kohlensäure hat sich dabei nicht gebildet.

Kali färbt die Hämatoxylinlösung zuerst veilchenblau, dann purpurroth, braungelb und zuletzt schmutzig braun. Erdmann suchte vergebens, diese Veränderungen auf halbem Wege zu unterbrechen, um sie untersuchen zu können. Sie durchlaufen ihre Periode, da die Luft nicht absolut ausgeschlossen werden kann.

Vermischt man eine Lösung von Hämatoxylin in wasserfreiem Alkohol mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol, so färbt sie sich in der Luft blau und das blau gewordene schlägt sich in dunkelblauen Flocken nieder.

Das braune Endproduct ist nach Sättigung des Alkali's mit Essigsäure in Wasser löslich und kann durch schwefelsaures Kupferoxyd niedergeschlagen werden, aber es wird so schleimig, dass es sich kaum abwaschen lässt.

Durch Chlorbarium wird das Hämatoxylin roth und gibt allmälig einen rothen Niederschlag. Durch eine Lösung von Alaun wird es hellroth, ohne Niederschlag, und eine Lösung von Eisenoxydalaun gibt einen geringen schwarz violetten Niederschlag.

Essigsaures Bleioxyd, sowohl neutrales als auch basisches, gibt in der Lösung von Hämatoxylin einen weissen Niederschlag, der in der Luft blau wird und nach dem Waschen und Trocknen dunkelblau; er enthält keine Kohlensäure.

Zinnchlorür wird dadurch rosenroth gefällt und der Niederschlag behält diese Farbe. Kupferoxydsalze geben einen schmutzig graugrünen Niederschlag, der bald darauf schön dunkelblau

wird, und nach dem Trocknen eine metallisch glänzende, broncefarbene Masse zurücklässt.

Das Hämatoxylin reducirt mehrere Metalle. Bleioxyd wird in einer Lösung davon zuerst blau aber dann bald grau, und es enthält jetzt reducirtes Blei. Die Oxyde des Quecksilbers werden auf dieselbe Weise reducirt, und aus Gold- und Silberlösungen wird allmälig das Metall reducirt.

Hämatein.

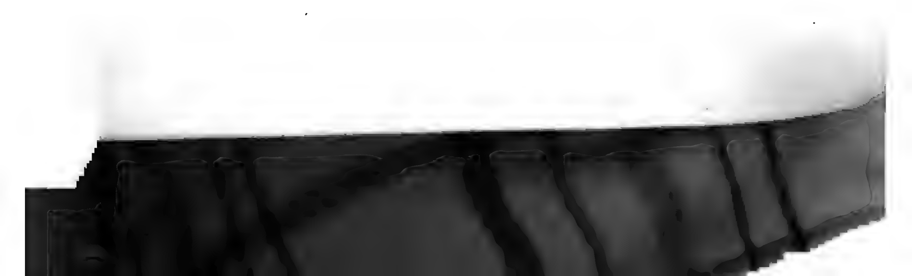
Durch Auflösen des Hämatoxylins in kaustischem Ammoniak erhält man eine rosenrothe Lösung, die Sauerstoff aus der Luft absorbirt und sich allmälig immer tiefer dunkelroth färbt. Dabei löst sich das Hämatoxylin zuerst in dem Ammoniak auf, wiewohl ein kleiner Theil sogleich verändert wird, aber der grösste Theil in der Lösung ist noch Hämatoxylin-Ammoniak. Lässt man dann eine solche Lösung, die nicht mehr überschüssiges Ammoniak enthält, als dass sie gerade unverkennbar danach riecht, auf einer flachen Schale freiwillig verdunsten, während von Zeit zu Zeit ein wenig Ammoniak zugesetzt wird, damit fortwährend ein geringer Ueberschuss davon erhalten wird, so absorbirt sie Sauerstoff aus der Luft und färbt sich dunkler, so dass sie zuletzt dunkel kirschroth wird, fast schwarz aussieht. Dadurch entsteht ein dunkelrother, elektronegativer Körper, welchen Erdmann *Hämateïn* genannt hat, der sich mit Ammoniumoxyd vereinigt und aus der Flüssigkeit in körnigen Krystallen anschiesst, die abgeschieden, mit wenig kaltem Wasser abgespült und zwischen Löschpapier ausgepresst werden. Die Mutterlauge gibt, wenn sie mit einem kleinen Ueberschuss von Ammoniak erhalten wird, noch mehr davon; setzt man aber derselben kein

Ammoniak mehr zu, so trocknet sie zu einer schwarzgrünen, metallisch glänzenden Masse ein, welche beim Durchsehen roth erscheint, und welche Hämatein ist, welches seinen ganzen Ammoniakgehalt verloren hat.

Wird das Hämatein-Ammoniak in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Essigsäure übersättigt, so schlägt sich das Hämatein, dem Eisenoxyd ähnlich, mit rothbrauner Farbe daraus nieder. Nach dem Auswaschen und Trocknen ist es schwarzgrün und glänzend, wie schon oben angeführt wurde. Das Pulver davon ist braunroth und um so schöner roth, je feiner es zerrieben wird.

Das Hämatein ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber mehr in siedendem, und setzt sich nicht beim Erkalten daraus ab. Beim Verdunsten setzt es sich auf der Oberfläche in Gestalt einer schwarzgrünen Haut ab, die von Zeit zu Zeit niedersinkt, und wenn die Flüssigkeit sehr concentrirt geworden ist, so bilden sich darin krystallinische Körner. Gewöhnlich gelatinirt sie am Ende, und die Krystallkörner zeigen zich, wenn man sie umrührt. Unter dem Mikroscope zeigen sie sich aus rothen Schuppen zusammengesetzt. Von Alkohol wird es mit rothbrauner Farbe aufgelöst, und wenig mehr in der Wärme als in der Kälte. Aether löst sehr wenig davon auf und färbt sich bernsteingelb damit.

Beim Erhitzen wird es zersetzt. Kali löst es mit blauer Farbe auf, die bald nachher in Braun übergeht. Ammoniak löst es mit prächtig purpurrother Farbe auf.



Salpetersäure löst es mit rother Farbe auf, die dann bald gelb wird. Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe aufgelöst, die durch Verdünnung gelb wird. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe auf, und Wasser schlägt aus dieser Lösung den grössten Theil als hellbraunes Pulver nieder Essigsäure löst weniger davon auf als Mineralsäuren.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechn.	Atome	Berechn.
Kohlenstoff	62,65	40	62,66	20	62,504
Wasserstoff	4,16	30	3,91	16	4,160
Sauerstoff	33,19	16	33,43	8	33,336

Die *Ammoniumoxydverbindung*, welche Erdmann *Hämateinammoniak* nennt, bildet körnige, schwarzviolette Krystalle, welche durch Auspressen gehörig von der Mutterlauge befreit werden, worauf man sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknet. Sie verlieren dabei nicht ihr Ammoniak, sind sie aber beim Einlegen in denselben feucht, so geht Ammoniak mit dem Wasser weg und man kann zuletzt nur Hämatein übrig behalten. Wird eine Lösung in der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, so bleibt wie wir gesehen haben, nur Hämatein übrig. Dieses Salz löst sich leicht in Wasser mit einer tief purpurrothen Farbe. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	56,26	40	56,29
Wasserstoff	5,17	44	5,15
Stickstoff	6,82	4	6,64
Sauerstoff	31,75	17	31,92

Daraus folgert Erdmann für die Ammoniakverbindung die Zusammensetzung $= 2\,\dot{N}H^4 + C^{40}H^{28}O^{15}$ und für das Hämatein $= C^{40}H^{28}O^{15} + \dot{H}$.

Zieht man diese Verhältnisse in genauere Betrachtung, so erscheint es sonderbar, dass das Hämatein nur 1 Atom Wasser aufnehmen sollte, während es zu seiner Sättigung 2 Atome Ammoniumoxyd erfordert. Dies giebt Anlass zu vermuthen, dass das, was hier als 1 Atom Hämatein genommen wird, eigentlich 2 Atome davon ausmacht, und dass das analysirte freie Hämatein auch 2 Atome Wasser enthält. Dasselbe besteht dann aus $C^{20}H^{14}O^7 + \dot{H}$, was vollkommen mit der von mir hinzugefügten berechneten Zusammensetzung des Hämateins übereinstimmt, deren bessere Uebereinstimmung auch Erdmann selbst gefunden hat. Dann ist das Ammoniaksalz zusammengesetzt aus $2\,\dot{N}H^4 C^{20}H^{14}O^7 + \dot{H}$, einer Verbindungsart mit Krystallwasser, die zuweilen vorkommt. Dies Wasseratom scheint bestimmt darin enthalten zu sein, da die Resultate der Analysen wenig variiren und kein einziges sich im Kohlenwasserstoffgehalte dem Verhältnisse genähert hat, welches erfordert wird, wenn das Wasseratom fehlte. Vielleicht enthält das Salz ursprünglich 2 Atome, von denen eins beim Trocknen im luftleeren Raume weggeht, aber nicht das zweite.

Kehren wir mit diesen Betrachtungen zu dem Hämatoxylin zurück, so wird es sehr wahrscheinlich, dass dieses in wasserfreier Form aus $C^{20}H^{16}O^7$ besteht, und dass das analysirte aus $2\,C^{20}H^{16}O^7 + \dot{H}$ bestanden hat. Das Hämatoxylin

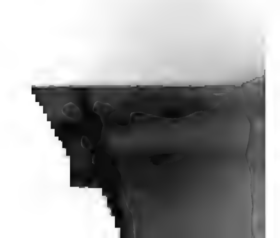
kann dann mit 9 Atomen Wasser verbunden werden, von denen 5 durch Fatiscirung im luftleeren Raume und 3 durch stärkere Erhitzung weggehen, das letzte aber nicht ohne Zerstörung des Hämatoxylins ausgetrieben werden kann, wie dies in so vielen anderen Fällen stattfindet.

Wäre diese Ansicht von der Zusammensetzung dieser Körper die richtige, so würde die Verwandlung des Hämatoxylins in das färbende Hämatein in einer sehr einfachen Oxydirung von 1 Aequivalent Wasserstoff zu Wasser auf Kosten der Luft bestehen, wodurch aus dem Radical $C^{20}H^{16}$ das Radical $C^{20}H^{14}$ entsteht. Es findet hier dasselbe Verhalten statt, als wenn Isaténoxydul (reducirtes Indigblau) 1 Aequivalent Wasserstoff in der Luft verliert und sich in Indénoxydul (Indigblau) verwandelt, dadurch, dass das Radical $C^{16}H^{12}N^{2}$ zu $C^{16}H^{10}N^{2}$ reducirt wird. Erdmann fand, dass wenn das Hämatein in Salzsäure aufgelöst und Zink eingesetzt wurde, sich sichtbar weniger Wasserstoffgas entwickelte, und dass, wenn die Farbe des Hämateins zu der, welche eine Lösung von Hämatoxylin in Salzsäure besitzt, reducirt worden war, durch Alkali eine weisse oder wenig bläuliche Verbindung von Zinkoxyd mit Hämatoxylin gefällt wurde, die beim Zutritt der Luft ihre gewöhnlichen Farbenveränderungen durchlief. Dagegen fand er, dass sich das Hämatein durch Schwefelwasserstoff nicht in Hämatoxylin verwandelt, wiewohl es dadurch gebleicht wurde; aber das Verhalten ist hier dasselbe, wie mit dem Farbstoff der Orseille (Jahresb. 1843, S. 387), dass sich nämlich der Schwefelwasserstoff mit dem Hämatein vereinigt zu einem

weniger gefärbten Körper, von dem er während der Verdunstung weggeht, auch wenn die Luft abgehalten wird, mit Zurücklassung von unverändertem Hämatein.

Einige analytische Versuche mit dem durch Hämatein-Ammoniak aus neutralem essigsauren Bleioxyd gefällten Hämatein-Bleioxyd gaben variirende Resultate. Das Hämatein nimmt mehr Bleioxyd auf, als dem Ammoniumoxyd entspricht, welches es verliess, und die Verbindungen wurden niemals auf einerlei Verbindungspunkt erhalten; sie zersetzten sich während des Waschens fortwährend durch den Einfluss der Luft. Im Uebrigen gibt das Hämatein-Ammoniak mit Erd- und Metallsalzen ähnlich beschaffene Niederschläge, wie die Hämatoxylin-Niederschläge nach der ersten Einwirkung der Luft, und sie fahren nachher fort, sich in der Luft in Braun umändern.

Es wäre zu wünschen, dass der ausgezeich- Verfasser dieser Untersuchung zur Vollen- der Geschichte des Hämatoxylin's die mir angeführten Zusammensetzungsan- üfen und seine Untersuchung, nachdem erste Stadium der Metamorphose des in Hämatein durch den Einfluss von n ausgemittelt hat, auch auf das auf den braunen, in Wasser lös- er sich mit Basen vereinigt und e Bestandtheile in einem sta- enthält, ausdehnen möchte. n über die Metamorphosen en gezeigt, welchen Ge- ierdurch erhalten kann.



Schunk*) hat aus den Flechtengattungen Lecanora, Variolaria und anderen mehr verwandten einen analogen, farbenbildenden Körper ausgezogen, und diesen *Lecanorin* genannt. Die Flechten werden zu Pulver gerieben und dasselbe mit Aether, so lange derselbe noch etwas auszieht, extrahirt. Die Aetherlösungen lassen dann beim Abdestilliren einen grüngelben Rückstand, den man nach derselben Weise mit kleinen Portionen Aether nach einander auszieht, bis er damit fast farblos wird. Darauf wird der Rückstand mit Wasser ausgekocht, wieder getrocknet und in siedendem Alkohol aufgelöst, aus dem dann das Lecanorin beim Erkalten in völlig weissen, sternförmig gruppirten Nadeln anschiesst. Schunk hat 8 mit einander wohl übereinstimmende Analysen damit angestellt, nach denen es zusammengesetzt ist (C = 75,12) aus:

Lecanorin.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	60,009	18	60,043
Wasserstoff	4,455	16	4,433
Sauerstoff	35,536	8	35,524,

vermuthlich = $C^{18} H^{14} O^{7} + \dot{H}$. Schunk berechnet seine Analysen nach einem zu hohen Atomgewicht des Kohlenstoffs und nimmt die Formel $C^{18} H^{18} O^{8}$ an, aber es muss nicht selten stattfinden, dass mit dem zu hohen Atomgewicht die richtige Quantität von Wasserstoff, welche davon ganz unabhängig ist, bei der Berechnung so zwischen zwei einander sich nähernden Formeln fällt, dass sie zu keiner passt. Dies trifft ein, wenn man das Atomgewicht des Kohlenstoffs

*) Ann. de Ch. u. Pharm. XLI, 157.

sung von Kalihydrat in Wasser auskocht, die Lösung filtrirt und daraus das Curcumin durch Sättigung des Alkali's mit einer Säure niederschlägt. — Eine andere besteht darin, dass man aus der Wurzel zuerst Extracte, Gummi, u. s. w. durch Auskochen mit Wasser entfernt, wobei ein wenig Curcumin mit ausgezogen wird. Dann wird der Rückstand getrocknet, mit 80 procentigem Alkohol ausgekocht, der Alkohol wieder abdestillirt, der Rückstand eingetrocknet, das Curcumin daraus durch Aether im Sieden ausgezogen, und die Aetherlösung bis zur Trockne verdunstet. Das so erhaltene Curcumin ist jedoch noch mit einem flüchtigen Oele verunreinigt, von dem es einen Geruch hat. Dies wird auf die Weise abgeschieden, dass man es in Alkohol auflöst, die Lösung mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd in Alkohol fällt, wodurch sich ein gelbes Pulver von Curcuminbleioxyd abscheidet, welches nach dem Waschen zuerst mit Alkohol und darauf mit Wasser durch Schwefelwasserstoff in Wasser zersetzt wird, worauf man es auf ein Filtrum nimmt, presst, trocknet und dann mit Aether extrahirt, der das Curcumin auflöst und Schwefelblei zurücklässt. Nach Verdunstung des Aethers bleibt das Curcumin geruchlos, amorph und durchscheinend zurück. Es hat eine zimmetbraune Farbe, wird aber in Pulverform um so schöner gelb, je feiner man es zerreibt. Es konnte nicht krystallisirt erhalten werden, es schmilzt bei $+ 40^{0}$, kann entzündet werden, brennt mit russender leuchtender Flamme und lässt Kohle zurück, die ohne Asche verbrennt. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt. Seine Farbe wird

durch Sonnenlicht gebleicht und zuletzt gelbweiss. Es ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und in Aether, vereinigt sich mit Alkalien und Salzbasen, und diese Verbindungen sind, besonders mit Ueberschuss an Basis, braun gefärbt, worauf sich die Anwendung des Curcuma's zu Reactionspapier gründet. Die Verbindung mit Bleioxyd konnte nicht von unveränderlicher Zusammensetzung erhalten werden. Sie enthielt 43,07 bis 56,63 Proc. Bleioxyd. Es wird von concentrirten Säuren mit carmoisinrother Farbe aufgelöst und unverändert durch Säuren daraus wieder niedergeschlagen. Salpetersäure zersetzt es mit Heftigkeit, wodurch man ein gelbes Harz und einen in Wasser löslichen, gelben, krystallisirenden Körper erhält. Durch Borsäure braun gewordenes Curcumin wird durch Alkali blau. Das Curcumin wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff	69,501
Wasserstoff	7,460
Sauerstoff	23,039,

aber da sein Atomgewicht nicht bestimmt werden konnte, so konnte auch keine Berechnung seiner Zusammensetzung gemacht werden.

Tournesol en Drapeaux.

Joly*) hat eine Beschreibung von der Bereitung des sogenannten Tournesol en drapeaux mitgetheilt; es sind diess leinene Lappen, die man in den ausgepressten Saft von Croton tinctorium L. oder Chrozophora tinctoria Juss. eingetaucht und nach dem Trocknen in der Luft den ammoniakalischen Dämpfen von Pferdemist ausgesetzt

*) Annal. de Ch. et de Phys. VI, 111.

hat. Die blaue Farbe darin wird leicht zerstört und dadurch roth. Sie wird durch Säuren schwieriger geröthet wie Lackmus, und sie wird nachher nicht wieder blau durch Alkali. Die Anfertigung desselben ist ein Volksgewerbe in einer Gegend des südlichen Frankreichs (Grand-Gallargues. Die Waare wird in Holland verwendet, aber man weiss nicht recht zu welchem Zweck sie dient.

Eigenthümliche Pflanzenstoffe. Salicin.

Ich führte im Jahresb. 1840, S. 503, die analytischen Untersuchungen an, welche von Piria, Erdmann und Marchand, Mulder und Liebig über das Salicin angestellt worden sind, und welche jeden von diesen Chemikern veranlasst haben, eine verschiedene Formel für das Salicin anzunehmen, in welchen allen etwas Hinkendes war, von denen aber die von Liebig am besten mit den Metamorphosen des Salicins im Einklang stand. Dieser Körper ist nun wieder Gegenstand von neuen Forschungen gewesen.

Gerhardt*) hat das Salicin durch Verbrennung in Sauerstoffgas analysirt und folgendes Resultat erhalten (C = 75,00):

	Gefunden		Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	55,28	55,24	42	55,269
Wasserstoff	6,50	6,53	56	6,131
Sauerstoff	38,22	38,23	22	38,600.

Dies unterscheidet sich um 1 Aequivalent Wasserstoff von der von Liebig aufgestellten Zusammensetzung:

1 Atom Saliretinhydrat = 30C + 30H + 8O
2 At. Traubenzucker = 12C + 28H + 14O
= 42C + 58H + 22O.

*) Journ. f. pract. Chem. XXV, 255. XXVIII, 84.

Frägt man: wie kann diese Analyse 0,4 Proc. Wasserstoff zu viel geben, ohne gleichzeitig 3,2 Proc. Sauerstoff zu viel auszuweisen? so sieht man sogleich ein, dass diese Zusammensetzungsformel nicht richtig sein kann. Für 56 Atome Wasserstoff hat die Analyse 0,4 Proc. Wasserstoff zu viel und für 58 Atome hat sie 0,195 Proc. zu wenig gegeben. Es ist also klar, dass wenn die analytischen Zahlen richtig sind, die Formel ganz andere Zahlen enthalten muss.

Gerhardt hat gefunden, dass sich durch Behandlung des Salicins mit Kalihydrat im Schmelzen überspiraeasaures Kali bildet, wozu es aber nach seinen Versuchen erforderlich ist, das Salicin im Ueberschuss anzuwenden, und eine gelinde Erhitzung fortzusetzen, bis die Masse, welche anfangs braun wird, wieder weiss geworden ist. Mit zuviel Kali soll man nach ihm spiraeasaures Kali und ein braunes Harz erhalten, die sich schwierig in überspiraeasaures Kali verwandeln lassen. Das Salz wird in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Salzsäure übersättigt und das Gefäss in kaltes Wasser gestellt, wodurch sich die Säure in Gestalt eines krystallinischen Magma's absetzt, welches durch Umkrystallisiren aus einer im Sieden gesättigten Lösung in Wasser gereinigt wird. Die Säure wurde analysirt und aus $C^{14}H^{10}O^{5}+\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden.

Ehe ich fortfahre, muss ich erst einige Bemerkungen über die Nomenklatur dieser Säuren machen. Die Spiraeasäure wurde von Löwig zuerst *Spiroylhydür* genannt, weil er sie als eine Wasserstoffsäure betrachtete, die Sauerstoff im Radical enthält. Nachdem Piria gezeigt hatte,

dass die Spiraeasäure aus Salicin erhalten wird, wurde dieser Name in Salicylhydrür umgeändert, eine Benennung, die von französischen Chemikern und einigen Deutschen noch jetzt angewendet wird.

Diese Benennung ist indessen aus allen Gesichtspunkten verwerflich, denn entweder sind alle sauerstoffhaltigen Säuren Wasserstoffsäuren, oder keine. So lange man Grund hat, die freien Säuren als Verbindungen von Sauerstoffsäuren mit basischem Wasser anzusehen, so muss auch die Spiraeasäure so betrachtet werden. Der, welcher wasserhaltige Schwefelsäure und ein Salicylhydrür, d. h. eine Wasserstoffsäure von $C^{14}H^{10}O^{4} + H$, annimmt, geht inconsequent zu Werke. Aber wenn die Spiraeasäure eine wasserhaltige Säure ist, so ist sie vollkommen isomerisch mit Benzoësäure, hat, wie diese, ein Radical $= C^{14}H^{10}$, und dieses kann und darf nicht den Namen Benzoyl haben; es kann auch nicht *Salicyl* genannt werden, denn wie auch das Salicin zusammengesetzt betrachtet werden mag, so kann man doch nicht das Radical $C^{14}H^{10}$ darin enthalten annehmen. Die Verbindungen dieses Radicals mit Sauerstoff werden nicht blos aus Salicin, sondern auch aus mehreren andern Körpern hervorgebracht. Es ist also kein Grund vorhanden, die Benennung von Salix zu entlehnen. Dagegen kommt die Spiraeasäure fertig gebildet durch die Natur in Spiraea ulmaria vor, und es ist am natürlichsten und mit unserm Gebrauch am meisten übereinstimmend, den Namen für das Radical von dieser Pflanze abzuleiten. Ich schlage daher vor, dasselbe *Spiryl*, die Spiraeasäure,

$C^{14}H^{10}O^{3}$, *spirylige Säure*, und die Ueberspiraeasäure, $C^{14}H^{10}O^{5}$, *Spirylsäure* zu nennen, und diese Namen werde ich hier anwenden.

Phenylhydrat.

Gerhardt hat ferner gefunden, dass wenn man spirylsaures Ammoniak der trocknen Destillation unterwirft, zuerst Ammoniak weggeht und das Salz sauer wird, dass es sich dann aufbläht, und ein dicker öliger Körper übergeht, während sich kohlensaures Ammoniak sublimirt. Dieser ölartige Körper ist Laurent's Hydrate de phényle (Jahresb. 1843, S. 513), welchen Gerhardt nun *Phénol* nennt. Er hat dafür die von Laurent angegebene Zusammensetzung $C^{12}H^{12}O^{2}$, so wie auch die von demselben davon angegebenen chemischen Eigenschaften gefunden.

Das Phenylhydrat wird auch erhalten, wenn man die gut getrocknete Spirylsäure mit Glaspulver mengt und der trocknen Destillation unterwirft.

Er fand ferner, dass die Spirylsäure mit rauchender Salpetersäure unter heftiger Einwirkung eine rothgelbe Harzmasse hervorbringt, aus welcher, wenn die Salpetersäure daraus ausgewaschen worden ist, durch siedendes Wasser Indigsalpetersäure ausgezogen wird, die er analysirte, und wofür er die bekannte Formel $= C^{14}H^{10}N^{2}O^{10}$, d. h. $= C^{14}H^{8}O^{4} + \dot{H}\dddot{\ddot{N}}$ erhielt. Man sieht daraus ein, dass die Spirylsäure auf zweierlei Weise zersetzt werden muss, theils in Harz und theils in Indigsalpetersäure, indem hier die Bildung dieser Säure davon abhängt, dass die Elemente von 1 Atom Wasser aus 1 Atom Spirylsäure austreten, gleichwie bei der

in Uebereinstimmung mit dem, was ich beim Hämatoxylin als wahrscheinlich dargestellt habe, in $2 C^{14} H^{18} O^7 + \dot{H}$ umgesetzt, so folgen die Metamorphosen des Salicins daraus mit überraschender Leichtigkeit. Die spirylige Säure $= C^{14} H^{10} O^5$ entsteht dadurch, dass von $C^{14} H^{18} O^7$ die Bestandtheile von 4 Atomen Wasser austreten, und das Salicin wird, anstatt ein grosses Atomgewicht und eine complicirte Zusammensetzung zu haben, zu dem Oxyd des zusammengesetzten Radicals $C^{14} H^{18}$ reducirt, welches, im Fall sich diese Ansichten bestätigen lassen, dann mit Recht den Namen *Salicyl* erhalten muss*).

Marchand hat auch die Spirylsäure aus Salicin mit Kalihydrat bereitet, aber er schreibt vor, einen grossen Ueberschuss z. B. 5 Theile Kalihydrat auf ein Th. Salicin zu nehmen, den Versuch in einer geräumigen Silberschale anzustellen, die Masse fortwährend umzurühren, und die Operation nicht so lange fortzusetzen, bis alles Blasenwerfen aufgehört hat und die Masse ganz weiss geworden ist. Er hat ferner bestätigt, dass die Säure, welche durch Behandlung der Spirylsäure mit Salpetersäure gebildet wird, In-

*) Zur Entscheidung der richtigen Zusammensetzung des Salicins dürfte es aber nöthig werden, auf die Analyse des Salicinbleioxyds zurückzukehren, welches sowohl nach Piria als auch nach Erdmann und Marchand einen bestimmten Bleioxydgehalt enthält (63,35 Proc. oder ungefähr so), und woraus das Salicin unverändert abgeschieden werden kann. $2 \dot{P}b + C^{14} H^{18} O^7$ enthält 62,6 Proc. Bleioxyd, aber weniger Kohlenstoff, als aus Piria's Analyse folgt.

digsalpetersäure ist, aus der durch mehr Salpetersäure Pikrinsalpetersäure erhalten wird.

Amorphes Amygdalin.

Winckler's Erfahrung, dass aus der Rinde der Ahlkirsche (Cortex Pruni Padi) ein Amygdalin ausgezogen werden kann, welches zu einem gummiähnlichen Rückstand eintrocknet, gleichwie es mit den Blättern von Prunus Laurocerasus stattfindet, ist von Neumann *) bestätigt worden. Das Alkoholextract der Rinde wurde in Wasser aufgelöst und die Lösung mit durch Kalihydrat gefälltem Bleioxyd digerirt. Die bleihaltige Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt, zur Extractdicke verdunstet und wieder in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung schied sich, wenn sie mit ihrem gleichen Volum Aether gemengt wurde, das Amygdalin in Gestalt eines dicken Syrups ab. Dasselbe gab bei der Destillation mit Emulsin ein blausäurehaltiges Bittermandelwasser. Mit Barythydrat wurde amygdalinsaurer Baryt erhalten.

Elaterin.

Zwenger **) hat das Elaterin untersucht. Das Elaterium wird mit Alkohol ausgekocht, die klare Lösung bis zur Hälfte abdestillirt und das Elaterin aus der rückständigen Hälfte durch Wasser abgeschieden. Der grünweisse Niederschlag wird getrocknet mit Aether extrahirt, bis er farblos geworden ist, dann in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, aus dem nun das Elaterin, besonders bei langsamer Verdunstung in einem hohen und schmalen Gefässe, in farblosen, glänzenden, sechsseitigen Tafeln erhalten wird. Es schmilzt bei

---

*) Buchn. Repert. Z. R. XXV, 360.

**) Ann. d. Ch. und Pharm. XLIII, 359.

+ 200°, ohne etwas am Gewicht zu verlieren, und erstarrt zu einer amorphen, gelblichen, durchscheinenden, gesprungenen Masse. Es kann entzündet werden, brennt mit russender Flamme und ist nicht flüchtig. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether; es ist völlig neutral und unlöslich in verdünnten Säuren. Schwefelsäure löst es mit rother Farbe und Wasser schlägt dann aus der Lösung einen braunen Körper nieder. Siedende Salpetersäure löst es leicht auf und Wasser fällt es unverändert wieder aus. Es enthält keinen Stickstoff und besteht aus (C = 75,815):

	Gefunden		Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	69,485	69,292	20	69,170
Wasserstoff	8,225	8,208	28	7,971
Sauerstoff	22,290	22,500	5	22,859

Die Atomzahlen haben keinen anderen Grund, als die Uebereinstimmung mit der Analyse. Das Atomgewicht hat nicht bestimmt werden können.

Linin. Zu den im Jahresb. 1842, S. 389 mitgetheilten Angaben über das Linin hat Pagenstecher *) noch folgende hinzugefügt: Es wird aus dem Pulver der getrockneten Pflanze (Linum catharticum) am besten durch wasserfreien Alkohol ausgezogen. Derselbe wird dann abdestillirt, bis nur noch wenig übrig ist, und der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei das Linin mit Harz und Blattgrün gemengt zurückbleibt. Aus diesem Gemenge wird es mit concentrirter Essigsäure ausgezogen und aus dieser wieder durch Wasser niedergeschlagen, wodurch man es in Gestalt

*) Buchn. Rep. Z. R. XXVI, 313.

eines hellen gelbbraunen Pulvers erhält, welches man mit 25 bis 30 procentigem Spiritus auflöst, aus dem es beim Erkalten pulverförmig niederfällt. Die Mutterlauge lässt es in Gestalt eines Firnisses zurück, der durch Wasser weiss wird. Später hat er*) angegeben, das direct mit Alkohol ausgezogene Linin mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol zu mischen, Ammoniak zuzusetzen, das Gemenge zur Trockne zu verdunsten und das Linin aus dem Rückstande mit Aether auszuziehen, der es dann beim Verdunsten rein zurücklässt. Dies gründet sich darauf, dass das Linin mit dem Bleioxyd keine Verbindung eingeht, während die übrigen durch den Alkohol ausgezogenen, in Aether löslichen Stoffe unlösliche Verbindungen damit bilden. Inzwischen ist es denkbar, dass das so bereitete Linin ölsaures Bleioxyd enthalten könnte. Die Lösung in Essigsäure gibt, wenn man sie in niedriger Temperatur verdunsten lässt, Merkmahle von Krystallen. Es schmilzt zwischen + 115° und + 120°. Siedendes Wasser nimmt einen Geschmack davon an und wird beim Erkalten trübe. Von Ammoniak wird es mit gelber Farbe aufgelöst, aber dadurch, dass sich das Linin allmälig verändert. Dieselbe Wirkung üben Kali und Natron aus.

Syringin.

Meillet**) hat die Existenz des von Bernays (Jahresb. 1843, S. 460) entdeckten Syringins (Lilacins) bestätigt, und dasselbe aus den Blättern und Samenkapseln ausgezogen.

*) Buchn. Rep. XXIX, 216.

**) Journ. de Ch. et de Pharm. I, 25.

Ononin. **Reinsch**[*]) hat in der Wurzel von Ononis spinosa einen eigenthümlichen krystallisirenden Körper entdeckt, den er *Ononin* nennt. Die Wurzel wird mit warmem Alkohol extrahirt und dieser noch warm wieder davon abfiltrirt. Die ins Bläuliche schillernde Tinctur wird bis zur Consistenz eines dicken Syrups abdestillirt und dieser mit Wasser behandelt, um durch dieses lösliche Stoffe auszuziehen. Aus dem Rückstande zieht Aether dasjenige aus, was er lösen kann, als Harz, Fett, Schillerstoff; darauf wird 60 procentiger Alkohol angewendet, welcher aufnimmt, was er kann. Dann bleibt ein hellbraunes Pulver übrig, welches mit Alkohol gekocht wird, aus dem sich nun beim Erkalten das Ononin in unregelmässigen, schmutzig weissen Krystallen abscheidet, von denen durch Verdunsten des Alkohols noch mehr erhalten wird. Die Krystalle werden zu Pulver gerieben und dieses in der Kälte mit 75 procentigem Alkohol behandelt, welcher, ausser ein wenig Ononin, einen Rest von dem S. 384 angeführten bittersüssen Stoff auszieht. Das zurückbleibende gelbe Pulver wird in siedendem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Blutlaugenkohle vermischt und gekocht, worauf sie siedend filtrirt strohgelb durchgeht und das Ononin in weissen Krystallnadeln absetzt. Durch fortgesetztes Abdestilliren und Erkalten des Alkohols wird noch mehr davon erhalten.

Das krystallisirte Ononin bildet farblose, feine Nadeln, die sich unter dem Mikroscope als vierseitige Prismen ausweisen. Es hat anfangs keinen

---

[*]) Buchn. Rep. Z. R. XXVI, 12. XXVIII, 18.

Geschmack, schmeckt aber hintennach etwas süsslich. Es schmilzt leicht und erstarrt krystallinisch, ist theilweise flüchtig, aber grösstentheils zersetzt es sich bei der trocknen Destillation, brennt mit rusender Flamme und lässt keine Asche zurück. Es ist unlöslich in Wasser und im Aether, aber löslich in Alkohol und wird daraus durch Wasser in Gestalt eines krystallisirten Pulvers wieder niedergeschlagen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe aufgelöst, die bald nachher schön hellroth und zuletzt kirschroth wird. Wasser schlägt dann einen braunen Körper daraus nieder, unter Entwicklung eines aromatischen Geruchs. Salpetersäure löst es anfangs unverändert auf, beim Erhitzen bildet sich Oxalsäure, eine bittere Substanz und eine eigenthümliche Säure. Salzsäure greift es in der Kälte nicht an, aber im Sieden bildet es damit einen gelben Klumpen, der erst nach fortgesetztem Sieden zu einem violetten, krystallinischen Pulver zerfällt. Von Kalilauge wird es nicht aufgelöst, wenn man sie nicht damit erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt das Ononin in Nadeln wieder aus. Ist die Lösung sehr concentrirt, so erstarrt sie krystallinisch. Von Wasser werden Krystallnadeln von Ononin daraus abgeschieden.

Nigellin.

Reinsach*) hat ferner in dem Samen von Nigella sativa einen eigenthümlichen extractähnlichen Stoff gefunden, den er *Nigellin* nennt. Man extrahirt den zerstossenen Samen mit 80 procentigem Alkohol und destillirt aus der Lösung

---

*) Pharm. Centralbl. 1842, S. 314.

den grössten Theil vom Alkohol wieder ab. Der Rückstand besteht dann aus 2 Schichten, einem in zurückgeworfenen Lichte indigblauen Oel, welches abgeschieden wird, und einem braunen Liquidum, aus dem man den Rest von Alkohol abdunstet, und dann mit Aether schüttelt, so lange dieser noch etwas auflöst. Das Ungelöste wird mit seiner 12fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt und mit Bleiessig gefällt, die Flüssigkeit filtrirt, durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand in 90 procentigem Alkohol aufgelöst und die Lösung wieder verdunstet. Der Rückstand wird nicht völlig trocken, sondern bleibt zähe, wie venetianischer Terpenthin; er hat eine gelbe Farbe, einen schwachen Kümmelgeruch und einen bitteren Geschmack. Er wird in höherer Temperatur zerstört, löst sich in Wasser und in Alkohol nach allen Verhältnissen, und löst sich nicht in Aether. Er zerfliesst an der Luft, absorbirt Sauerstoff und bildet Absatz. Vor der Behandlung mit Bleioxyd wird er durch sehr verdünnte Alkalien nach einigen Minuten prächtig grün und im Sonnenlichte schillernd. Durch concentrirte Alkalien verwandelt er sich in einen braunen Absatz. Durch Bleiessig wird er nach einigen Augenblicken gefällt. Er wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul und durch Quecksilberchlorid gefällt, aber nicht durch salpetersaures Silberoxyd, wenn er nicht der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt wird, wodurch das Gemenge eine braune Farbe annimmt und sich mit einer Haut von reducirtem Silber überzieht.

Angelicin.

Buchner d. J.*) hat in der Wurzel von Angelica Archangelica einen eigenthümlichen krystallisirenden Körper entdeckt, den er *Angelicin* nennt. Der Angelicabalsam (S. 343) wird in Kalihydrat aufgelöst und durch Destillation von flüchtigem Oel befreit. Das zurückbleibende concentrirte, alkalische Liquidum wird mit Alkohol verdünnt, das Alkali darin mit Kohlensäuregas gesättigt, die Flüssigkeit von dem niedergeschlagenen kohlensauren Kali abfiltrirt, im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Aether behandelt, welcher das Angelicin auszieht und angelicasaures Kali u. s. w. zurücklässt. Nach Abdestillation des Aethers bleibt das Angelicin grösstentheils krystallisirt zurück.

Durch Umkrystallisation aus Alkohol wird es in farblosen Krystallen erhalten. Es hat keinen Geruch, und der Geschmack, welcher nicht sogleich bemerkt wird, ist anhaltend gewürzhaft und brennend. Es schmilzt leicht, wird in trockner Destillation zerstört, ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und in Aether, und vereinigt sich in der Wärme mit Kali, aber der grösste Theil von der Verbindung schwimmt auf der Lösung in röthlichen, ölähnlichen Tropfen, die beim Erkalten zu einer weissen Masse erstarren. Von dem Kali wird es durch Säuren, selbst durch Kohlensäure abgeschieden. Die Anwendung der Kohlensäure bei der Bereitung gründet sich auf die Zersetzung des Angelicinkali's, worauf es sich mit Aether leicht aus den Kaliverbin-

*) Buchn. Rep, Z. R. XXVI. 177.

dungen, die durch die Kohlensäure nich
werden, ausziehen lässt.

Athamantin.

Winckler*) hat aus der Wurzel
manta Oreoselinum einen eigenthümlich
abgeschieden, welchen ich schon S. 3
seiner Eigenschaft, Valeriansäure hervor
angeführt habe. Die Wurzel wird fein
mit 80 procentigem Alkohol extrahirt,
hol abdestillirt, der Rückstand ein
dann mit reinem Aether ausgezogen,
im Aether mit Blutlaugenkohle behand
Aether wieder abdestillirt, wodurch
cher Körper zurückbleibt, der allmäli
unregelmässigen, krystallinischen Ma
die man in ihrer 3 bis 4fachen Gew
80 procentigen Alkohols auflöst. In d
wird die 60fache Gewichtsmenge kalt
in einem anhaltenden feinen Strahl
das Gemenge wohl umgeschüttelt un
kaltem Orte so viel wie möglich in
wenigstens eine Woche lang stehen g
bei sich eine geronnene Masse von
stallen abscheidet. Man kann die M
siedendem, 60 procentigem Alkohol
dem es dann beim Erkalten in feinen
dem Thein ähnlich sind, anschiesst.

So wie es durch Wasser nied
worden ist, bildet es nach dem T
weisses Mehl. Es ist völlig neutr
wie ranziges Fett und hintennach sch
weit unter dem Siedepunkte des
einem farblosen Liquidum, welches

---

*) Buchn. Rep. Z. R. XXVII, 169.

erstarrt. Es kann entzündet werden, brennt mit röthlicher, russender Flamme und hinterlässt einen geringen kohligen Rückstand, der leicht und ohne etwas zurückzulassen, verbrennt. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt, und das Destillat hat einen, dem Rüböl ähnlichen Geruch. Es ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und in Aether. Verdünnte Säuren wirken nicht darauf, nicht einmal im Sieden, wobei es nur den Geruch nach ranzigem Fett verbreitet. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe und trübe auf, aus der Lösung fallen nach einigen Minuten grauweisse Flocken nieder, und die Flüssigkeit riecht stark nach Valeriansäure und giebt bei der Destillation ein wenig von dieser Säure. Mit Salpetersäure übergossen sammelt es sich auf deren Oberfläche in farblosen Oeltropfen an, allmälig wird das Gemenge trübe und nach Valeriansäure riechend. In der Wärme wird dieser Geruch stärker entwickelt, wobei sich eine gelbe Masse abscheidet, die wie Axungia nitrica riecht. Mit Kalihydrat gibt es im Schmelzen eine reichliche Menge von valeriansaurem Kali. Es kann Athamantin genannt werden.

Krystallinischer Körper aus Ahlkirschenblumen.

Heumann *) hat in den Blumen von Prunus Padus einen krystallisirenden Körper gefunden. Er digerirte die frischen Blumen mit Alkohol, destillirte den Alkohol wieder ab und erhielt ein zurückbleibendes Liquidum, welches den Geruch der Blumen besass, von dem keine Spur an dem Destillate bemerkt wurde. Aus dem Liquidum

*) Buchn. Rep. Z. R. XXVIII, 363.

setzen sich nach der Verdunstung bis zur Dicke eines dünnen Extracts eine Menge von Krystallen ab, welche, nachdem die Mutterlauge davon auf Löschpapier abgetropft worden war, regelmässig gebildete Prismen waren, die den Geruch der Ahlkirschenblumen hatten und sich ohne Rückstand sublimiren liessen. Sie lösten sich in Salpetersäure von 1,49 ohne Zersetzung auf und setzten sich aus dieser Lösung, wenn sie mit wenig Wasser verdünnt der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde, in Krystallen wieder ab. Er vergleicht diesen Körper mit dem krystallisirenden riechenden Stoff in den Tonkabohnen und im Trifolium Melilotus.

Menyanth. Brandes*) hat aus Menyanthes trifoliata den eigenthümlichen, bitteren, extractähnlichen Stoff abgeschieden und nennt ihn *Menyanth.* Die trockne Pflanze wird mit 70 bis 75 procentigem Alkohol extrahirt, der Alkohol wieder abdestillirt, das abgesetzte Harz abfiltrirt, die Lösung, welche Zucker enthält, verdünnt und mit Hefe in Gährung gesetzt, filtrirt, mit geschlämmten Bleioxyd (2 Unzen ein Pfund von der trocknen Pflanze) gemengt, damit unter öfterem Umschütteln macerirt. leioxyd wird schön gelb und zum Theil Flüssigkeit aufgelöst. Dann wird die filtrirt, durch Schwefelwasserstoff von wieder filtrirt, bis zur Extractdicke, + 50° verdunstet, und der Rückentigem Alkohol aufgelöst, wobei ungelöst zurückbleibt. Darauf ösung mit Blutlaugenkohle in

X, 154.



der Kälte behandelt, filtrirt, wenn sie fast farblos geworden ist, und auf einer flachen Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Wenn nur noch wenig davon übrig ist, so wird dieses mit reinem Aether behandelt, um daraus ein Fett auszuziehen, was auch durch Wasser ausgefällt werden kann, worauf man die Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten lässt, wobei der Rückstand an den Rändern krystallinisch körnig und in der Mitte weissgelb und durchsichtig wird. Das Menyanth hat einen äusserst starken, aber rein bittern Geschmack, nicht ähnlich dem des gewöhnlichen Extracts. In Auflösung verträgt es keine starke Erhitzung, über + 50° färbt es sich braun und nimmt den etwas brenzlichen Geschmack des gewöhnlichen Extracts an. Beim Erhitzen schmilzt es und wird zerstört. Es ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether, und gibt keine Verbindungen mit Metallsalzen. Die geringen Fällungen, welche entstehen, rühren von Stoffen her, die durch die Reinigungsmethode nicht völlig entfernt werden konnten.

Rutin.

Weiss*) hat aus den Blättern von Ruta graveolens einen eigenthümlichen krystallinischen Körper abgeschieden und denselben *Rutin* genannt. Die Blätter werden mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, der Alkohol wieder abdestillirt und der Rückstand mit Aether behandelt, welcher das Rutin unaufgelöst zurücklässt. Oder man digerirt die Blätter im Sieden mit Essig, den man noch warm wieder abfiltrirt, und der Rückstand wird

*) Pharm. Centralbl. 1842, S. 903.

ausgepresst. Beim Erkalten scheidet sich das Rutin daraus ab, und nach einigen Tagen hat sich noch mehr daraus abgesetzt. Man kann auch die Blätter mit verdünntem Ammoniak ausziehen und aus der Lösung das Rutin durch eine Säure niederschlagen. In beiden Fällen wird das Rutin durch Aether von den dasselbe begleiteten fremden Stoffen befreit. Das Rutin wird dann in siedendem Alkohol aufgelöst und die Lösung der Verdunstung überlassen, wobei es sich theils als gelbes Pulver und theils in warzenähnlichen Krystallen absetzt. Es ist gelb, schmilzt leicht, gibt beim stärkeren Erhitzen ein gelbes Gas und sublimirt sich theilweise, wird aber grösstentheils zerstört mit dem Geruch nach angebrannten Zucker. Es gibt kein stickstoffhaltiges Destillationsproduct. Kaltes Wasser löst 0,004 und siedendes 0,012 davon auf, und das Aufgelöste krystallisirt beim Erkalten. 76 procentiger Alkohol löst kalt wenig davon auf. 80 procentiger löst es im Sieden mit hellgelber Farbe auf und aus der Lösung setzt sich während des Erkaltens nichts ab, oder nicht eher, als bis sie zur Consistenz eines Syrups verdunstet worden ist. In Aether ist es unlöslich. Von Säuren wird es mit dunklerer gelber oder brauner Farbe aufgelöst und durch Wasser unverändert wieder daraus niedergeschlagen. Selbst Salpetersäure kann davon abdestillirt werden.

Das Rutin röthet Lackmus und kann mit Basen vereinigt werden. Es bildet mit Alkalien krystallisirende, braungelbe Verbindungen. Die Verbindungen mit Erden sind gelb. Die mit Thonerde ist eine schöne Lackfarbe. Die Lösung

des Rutins in Wasser oder in Alkohol fällt die Metallsalze meistens mit gelber Farbe, wenn nicht das Metalloxyd eine Veränderung der Farbe veranlasst, weshalb die Niederschläge von Eisenoxydul, Eisenoxyd und Kupferoxyd mehr oder weniger tief grün gefärbt sind. Das Rutin widersteht als Farbstoff der Bleichung in der Sonne.

Es scheint in die Klasse der Säuren eingereiht werden zu müssen.

Cnicin.

Vor einigen Jahren zog Nativelle aus der Centaurea benedicta einen krystallisirenden Stoff aus, den er *Cnicin* nannte. Die Bereitungsmethode dafür war dieselbe, wie die für Salicin und Phloridzin. Dieser Körper ist von Scribe*) genauer untersucht worden, der ihn in der ganzen zahlreichen natürlichen Familie der Cynarocephaleen gefunden hat. Er krystallisirt in weissen, durchsichtigen Nadeln, hat keinen Geruch, schmeckt bitter, ist völlig neutral, und verändert sich nicht in der Luft. Er kann geschmolzen werden, zersetzt sich aber, wenn man ihn darüber hinaus erhitzt. Er löst sich schwierig in kaltem Wasser, aber viel mehr in siedendem. Wird seine Auflösung längere Zeit gekocht, so wird sie trübe und setzt einen zähen Körper ab, der so klebrig wie Terpenthin ist. Er löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether. Schwefelsäure wird roth dadurch. Es war zusammengesetzt aus (C=75,00):

	Gefunden	Atome	Berechn.	Atome	Berechn.
Kohlenstoff	62,9	42	63,007	28	63,165
Wasserstoff	6,9	56	6,989	36	6,757
Sauerstoff	30,2	15	30,004	10	30,078.

*) Comptes Rend. XV, 808.

durch Wasser vermindert, aber auf die Weise, dass die Verminderung zuerst zunimmt und dann wieder abnimmt, so dass der Refractionsindex allmälig immer grösser wird, bis 1 Aequivalent Alkohol sich mit 1 Atom Wasser vereinigt hat, d. h. bis $C^4H^{12}O^2 + \dot{H}$ entstanden ist. Deville hat die Wasserprocente dann zu 19,6 berechnet, aber sie sind nicht höher als 16,353, und mit diesem Grade der Verdünnung mit Wasser hat er keine Versuche angestellt.

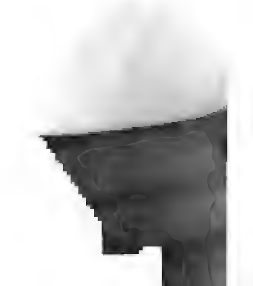
Leichte Bildung der Aetherarten durch Pflanzensäuren.

Gaultier de Claubry*) hat eine Methode angegeben, um mit verschiedenen Pflanzensäuren direct aus Alkohol Aether hervorzubringen, ohne die Mitwirkung von einer Mineralsäure. Er erhitzt die Säure in einer tubulirten Retorte so stark, als sie es verträgt, ohne sich zu sublimiren oder zu verändern, und lässt den Alkohol tropfenweise darauf fallen, wodurch sich sogleich Aether bildet und abdestillirt, gemengt mit Alkohol und wenig Wasser. Er hat dies versucht mit Oxalsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure und ·enzoësäure.

De la Provostaye*) hat die Krystallform weinsaurem Aethyloxydkali gemessen, be- ·n und abgebildet. Dasselbe krystallisirt geraden, rechtwinkligen Prisma, wel- ·hombischen System angehört.

·***) hat auf die Aehnlichkeit auf- ·cht, welche in dem Geruch der oenanthyligsaurem Aethyloxyds

·Pharm. XLIII.
·Phys. VI, 162·
·m. XLI, 239.



stattfindet. Das Riechende in den Quitten befindet sich in ihrer Schale. Wöhler liess die Schale von Quitten mit Wasser destilliren und erhielt auf dem überdestillirtem Wasser einen grösseren Tropfen Oel, welches stark nach dieser Aetherart roch. Als dieses Oel mit Kalilauge gemengt und damit destillirt wurde, ging ein Theil davon unverändert über, so dass es den Geruch behielt; aber das Kali hätte eine Säure aufgenommen, welche nach der Abscheidung mit einer stärkeren Säure, so weit die kleine Menge eine Untersuchung gestattete, die chemischen Eigenschaften der oenanthyligen Säure zu haben schien.

Kokkeltalgsaures Aethyloxyd.

Francis*) hat eine Verbindung des Aethyloxyds mit Kokkeltalgsäure hervorgebracht, indem er in eine gesättigte Lösung der Säure in Alkohol Salzsäuregas einleitete. Sie schied sich einem Theil nach während des Versuchs ab in Gestalt eines fast farblosen Oels, welches beim Erkalten erstarrte. Der Rest wurde daraus durch Wasser abgeschieden. Von freien Säuren wurde sie dann durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron befreit. Sie war eine fast weisse Masse, jedoch mit einem geringen Stich ins Braune. Sie war spröde, geruchlos und von butterähnlichem Geschmack. Sie schmilzt bei $+32^{0}$ lässt sich leicht verflüchtigen und wird partiell zersetzt. Von Kali wird sie wie Aetherarten im Allgemeinen zersetzt.

Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus ($C = 75{,}12$):

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XLII, 261.

det dies statt, so bildet sich Chlorcyan so rasch, dass es weggeht, was hier nicht Absicht ist. Nachdem das Einleiten des Chlorgases einige Zeit fortgesetzt worden ist, so beginnt eine Entwicklung von Kohlensäuregas und Abscheidung von Salmiak in Krystallen. Man unterbricht dann das Einleiten des Chlors, weil sonst dadurch das Product wieder zersetzt werden und schwerer Salzäther erhalten würde.

Das Liquidum wird nun mit Wasser gemengt, welches den Salmiak auflöst, aber andere Krystalle in langen, silberweissen Nadeln abscheidet. Geschieht die Verdünnung mit heissem Wasser, so scheiden sich diese langsamer ab, aber grösser und regelmässiger. Sie werden durch Waschen mit kaltem Wasser von der Mutterlauge befreit und sind dann rein. Die Lösung enthält, ausser Salmiak, das Doppelsalz von Quecksilberchlorid mit Chlorammonium.

Die Bereitung mit Cyanwasserstoffsäure geschieht auf dieselbe Weise.

Die neue Verbindung krystallisirt in langen, weissen, biegsamen, silberglänzenden Nadeln, welche schwefelsaurem Chinin ähnlich sind. Sie ist neutral, ohne Geschmack und Geruch, schmilzt bei + 140° und beginnt sich zu sublimiren, wird sie aber bis zu + 160° erhitzt, so fängt sie an sich zu zersetzen mit dem Geruch nach benzoësaurem Aethyloxyd. Sie lässt sich entzünden und brennt mit einer grossen, gelben Flamme ohne Rauch. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, löst sich aber etwas mehr in siedendem, aus dem sie beim

Erkalten anschiesst. In Alkohol und in Aether ist sie leicht löslich und krystallisirt bei deren Verdunstung. Aus der Lösung in beiden wird sie in Wasser abgeschieden. Sie löst sich in kaustischem Ammoniak in der Wärme und setzt sich beim Erkalten in Krystallen wieder daraus ab. Von kaustischem Kali wird sie zersetzt unter Entwicklung von Ammoniak, und die Flüssigkeit färbt sich dadurch braun. Schwefelsäure löst sie ohne Zersetzung auf, und Wasser scheidet sie dem Ansehen nach unverändert wieder daraus ab. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus ($C = 75{,}12$):

	Gefunden	Atome		Berechnet
Kohlenstoff	35,314	8	16	35,185
Wasserstoff	5,055	14	28	5,115
Stickstoff	10,350	2	4	10,365
Chlor	25,930	2	4	25,916
Sauerstoff	23.351	4	8	23,419

Nach einer von Liebig gegebenen Anleitung betrachtet er sie als zusammengesetzt aus

$$\begin{aligned} &\text{3 At. Aldehyd} = 12C + 18H + 3O \\ &\text{3 At. Chlorcyan} = 4C + 4N + 4Cl \\ &\text{3 At. Wasser} = 10H + 5O \\ \hline &= 16C + 28H + 8O + 4N + 4Cl. \end{aligned}$$

Gegen diese Zusammensetzungsansicht kann erinnert werden, 1) dass eine Verbindung von Chlorcyan mit einem Oxyd wohl keine grosse Wahrscheinlichkeit für sich hat, und 2) dass die Annahme von 5 Atomen Wasser darin wohl ganz unwahrscheinlich ist. Weniger unwahrscheinlich wäre folgendes:

1 At. chlorigsaures
Aethyloxyd $= 4C + 10H + 2Cl + 4O$
1 At. Elaylcyanür $= 4C + 4H + 2N$
$= 8C + 14H + 2N + 2Cl + 4O.$

Man kann dies auch umdrehen in Aethylcyanür und chlorigsaures Elayloxyd.

Eine solche Aetherart, in welche chlorige Säure eingeht, ist nicht bekannt; aber 1841 wussten wir noch nicht, dass sich eine von den Säuren des Chlors mit Aethyloxyd vereinigt. Seitdem haben wir eine solche kennen gelernt, und die Zukunft lehrt uns gewiss noch mehrere kennen.

Producte der Fäulniss. Hermann *) hat die Mittheilungen über die Producte der Torf- und Humusbildung fortgesetzt, welche ich im Jahresb. 1843, S. 499 anführte. Der Gegenstand ist schwierig zu erforschen, die Erforschung von grosser Wichtigkeit, und die Bemühungen darum sehr rühmlich. Aber der, welchem es glücken soll, muss im Anfange der Arbeit alles Theoretisiren aufgeben, er muss Untersuchungen mit unverdrossener Mühe und strenger Kritik anstellen, und vielleicht kommt dann die Theorie von selbst hervor, wenn die Masse von gesammelten zuverlässigen Erfahrungen hinreichend ausgedehnt worden ist.

Producte der trocknen Destillation. Holzspiritus. Deville **) hat das verschiedene specif. Gewicht des Holzalkohols in wasserfreiem Zustande und für jede 10 Procente Wasser, mit denen er verdünnt worden ist, untersucht. Die Versuche wurden bei $+ 9^{0}$ angestellt.

*) Journ. f. pr. Ch. XXV, 189. u. XXVII, 165.

**) Ann. de Ch. et de Phys. V, 139.

Wassergehalt	Specif. Gewicht.
0	0,8070
10 Procent	0,8371
20	0,8619
30	0,8873
40	0,9072
50	0,9232
60	0,9429
70	0,9576
80	0,9709
90	0,9751
95	0,9857

Werden diese auf $+15^0$ Temperatur reducirt, so zeigt es sich, dass sie fast vollkommen mit denen des Weinalkohols übereinstimmen, und dass auch der Holzalkohol ein Maximum von Contraction hat, was aber stattfindet, wenn sich 1 Aequivalent Holzalkohol mit 3 Atomen Wasser vereinigt hat, d. h. wenn $2C^2H^8O^2 + 3\dot{H}$ entstanden ist, wo er dann 45,75 Procent Wasser enthält. Die Contraction ist so genau gleich, dass der Unterschied keine gewöhnliche Beobachtungsfehler übersteigt. Der Refractionsindex ist für beide derselbe, aber das Maximum von diesem für Gemenge mit Wasser findet nicht bei 1 Atom Wasser statt, wie dies beim Weinalkohol der Fall ist, sondern bei 3 Atomen oder bei dem Maximum der Contraction.

Ure*) hat ebenfalls eine solche Tabelle über die specif. Gewichte für Gemenge von Holzalkohol mit Wasser aufgestellt, aber er hat das specif. Gewicht des wasserfreien Holzalkohols bei

*) Phil. Mag. XIX, 511.

+ 50°,5 = 0,8136 gefunden. Er hat die Contraction nicht wahrgenommen und weicht also um Vieles bei den grösseren Wassergehalten ab.

Salpetrigsaures Methyloxyd.

Hare*) hat angegeben, dass durch Vermischung von Holzalkohol mit Schwefelsäure und salpetrigsaurem Kali salpetrigsaures Methyloxyd erhalten wird, welches in Rücksicht auf seine Farbe, seinen Geruch und Geschmack dem salpetrigsaurem Aethyloxyd ähnlich ist, aber doch nicht bis zu dem Grade, dass sie dadurch nicht unterschieden werden könnten. Dieselbe Operationsmethode empfiehlt er zur Bereitung des salpetrigsaurem Aethyloxyds.

Unterchlorigsaures Methyloxyd.

Hare gibt auch an, dass er einen Aether aus Holzalkohol mit unterchloriger Säure erhalten habe, der einen eigenthümlichen, angenehmen Geruch besitzt, nicht + 60° verträgt, ohne mit Gasentwicklung zersetzt zu werden. Die Angaben darüber sind kurz und unvollständig.

Oxalsaures Methyloxyd.

Croft**) hat gefunden, dass das oxalsaure Methyloxyd am besten aus 1 Th. Holzalkohol, 1 Th. Oxalsäure, die von allem Krystallwasser befreit worden ist, und $\frac{1}{8}$ höchstens $\frac{1}{4}$ Th. Schwefelsäure gebildet wird, indem man sie zusammen destillirt und das Uebergehende in die Retorte wieder zurückgiesst. Zuletzt kann man noch 1 oder 2 Th. Holzalkohol hinzufügen. Wenn man dann die Operation nicht weiter mehr fortsetzen will, so wird das oxalsaure Methyloxyd mit Wasser abgeschieden, weil es leicht zersetzt wird, wenn man es in der Auflösung lässt.

---

*) Phil. Mag. XXI, 150.

**) Das. p. 315.

Löst man es in Weinalkohol und vermischt die Lösung mit einer Auflösung von Kalihydrat in Weinalkohol, so dass sie gerade anfängt alkalisch zu reagiren, so schlagen sich perlmutterglänzende Schuppen von oxalsaurem Aethyloxydkali nieder, die mit Alkohol ausgewaschen werden können. Hier ist also in Folge einer Art von doppelter Zersetzung der Holzalkohol auf Kosten des Weinalkohols wieder hergestellt worden. Geschieht die Lösung von beiden in Holzalkohol, so scheidet sich kein solches Salz ab, aber wenn der Alkohol dann verdunstet wird, so bleibt ein anderes noch nicht untersuchtes Salz zurück, welches vielleicht oxalsaures Methyloxydkali sein kann.

Oxaminsaures Methyloxyd.

De la Provostaye*) hat gefunden, dass oxaminsaures Methyloxyd (Oxamethylan) mit oxaminsaurem Aethyloxyd (Oxamethan) isomorph ist, und dass man im Allgemeinen Veranlassung hat zu vermuthen, dass Aethyloxyd und Methyloxyd isomorphe Verbindungen geben, gleichwie Kali und Ammoniumoxyd.

Korksaures Methyloxyd.

Laurent**) hat angegeben, dass mit kaustischem Ammoniak übergossenes korksaures Methyloxyd sich im Verlauf von einigen Tagen in einen krystallinischen Körper verwandelt, der nach dem Waschen mit kaltem Alkohol und Auflösen in siedendem Alkohol regelmässig anschiesst. Derselbe scheint eine amidartige Verbindung zu sein, ist aber nicht analysirt worden.

*) Journ. f. pr. Ch. XXVI, 425.

**) Daselbst, XXVII, 313.

Nitronaphtalèse.

Laurent*) hat ferner verschiedene weitere Producte von der Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtalin beschrieben. Er erhitzte 1 Pfund Salpetersäure in einer ziemlich grossen Retorte bis zum Sieden, setzte Naphtalin in kleinen Portionen nach einander hinzu, so lange es sich noch darin auflöste, und liess die Retorte dann erkalten, wobei sich der Körper daraus abschied, den Laurent Nitronaphtalèse nennt (Jahresb. 1837. S. 364. Er ist = $C^{10}H^{6}O + \ddot{N}$ und kann sal-

gangenen gründlichen Untersuchungen unorganischer Verbindungen begonnen haben, und je mehr es in Zukunft Gebrauch wird, sich schon nach mittelmässigen Studien der unorganischen Chemie ausschliesslich mit organisch-chemischen Untersuchungen zu beschäftigen, desto grösser wird die Anzahl derer werden, welche auf dieselbe Weise verfahren. Auf diesem Wege wird die organische Chemie lange Zeit ein schwer entwirrbares Chaos bleiben. Ein grosser Schritt, dieser Zukunft vorzubeugen, würde darin bestehen, wenn sich die Ueberzeugung allmälig geltend machen könnte, dass nicht jede Erfahrung von der Natur ist, um eine richtige Theorie darüber aufstellen zu können, und wenn man, nach der nach Newton unter den guten Physikern eingeführten Methode, mehrere Wahrscheinlichkeiten prüfen und sie als solche aufstellen wollte, ohne eine davon vorzugsweise anzunehmen, indem man durch eine solche Annahme nicht selten auf Abwege geführt wird, von denen die Eigenliebe am Ende oft jeden Rückschritt verhindert, auch wenn man Veranlassung bekommen sollte, Verdacht über die Unfehlbarkeit derselben zu schöpfen. Mit einem solchen Sinn in theoretischen Ansichten ist das Leben des Naturforschers reicher an wahrem Genuss, als das der Menschen von anderen Beschäftigungen, aber ohne dasselbe wird es oft bitterer, als bei diesen. Mögen wenigstens junge Männer beim Beginn ihrer Bahn diesen Rath beherzigen.

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLI, 98.

petrigsaures Naphtalesoxyd genannt werden). Die Retorte wurde dann von neuem erhitzt (es ist nicht angegeben worden, ob die Krystalle vorher herausgenommen wurden; man sieht keinen Grund für das Erkalten ein), und im Sieden erhalten, bis sich ein ölartiger Körper auf dem Boden abzusetzen anfing. Nach dem Erkalten hatte sich auf dem Boden eine feste, gelbliche, wachsähnliche Masse angesammelt, die nach dem Abgiessen der Säure mit Alkohol gewaschen und dann einige Augenblicke mit Aether gekocht wurde, wobei ziemlich viel ungelöst blieb, welches salpetrigsaures Naphtalesoxyd war. Die Aetherlösung wurde in einem lose bedeckten Gefässe verdunsten gelassen, wobei sie Krystalle absetzten, von denen das zuletzt übrigbleibende Liquidum abgegossen wurde, weil es, ausser dem krystallisirenden Körper auch einen ölartigen aufgelöst enthielt. Die Krystalle wurden mit neuem, reinen, kalten Aether behandelt, welcher das salpetrigsaure Naphtalesoxyd ungelöst zurückliess, und den neuen Körper während der Verdunstung absetzte. Das Abgesetzte wurde in siedendem Alkohol, worin es schwerlöslich ist, aufgelöst, worauf es beim Erkalten rein anschoss, und nur wenig in der Flüssigkeit zurückblieb.

Diesen Körper nennt Laurent *Nitronaphtaleïse*. Er krystallisirt in federartig gruppirten Nadeln, ist schwach gelb gefärbt, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht zu schmelzen, so dass er schon in siedendem Alkohol schmilzt. Er erstarrt krystallinisch. Beim gelinden Erhitzen beginnt er sich zu sublimiren, wird aber dann bald mit Detonation zersetzt. Er

ist etwas löslich in erhitzter Schwefelsäure und wird durch Wasser daraus wieder niedergeschlagen. Bei der Analyse gab er 2,33 bis 2,40 Proc. Wasserstoff und 15 Proc. Stickstoff. Seine Zusammensetzung wurde gefunden (C = 75,00):

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	49,27	40	49,48
Wasserstoff	2,35	22	2,27
Stickstoff	15,00	10	14,70
Sauerstoff	33,38	20	33,55.

Er kann auf mehrfache Weise zusammengesetzt sein. Dass er Salpetersäure oder salpetrige Säure enthält, scheint schon aus seiner Verbrennung beim Erhitzen zu folgen. Aber er kann nicht nach Laurent's Ansicht zusammengesetzt sein, nämlich aus 1 Atom $C^{20}H^{11}$, verbunden mit $\frac{5}{2}$ At. $\ddot{\text{N}}$ und $\frac{5}{2}$ At. Wasser. Laurent nimmt nämlich die empirische Formel zu $C^{20}H^{11}N^{5}O^{10}$ an.

In der Analyse besteht eine Unsicherheit über 1 Aequivalent Wasserstoff. Sie hat mehr als 22 Atome gegeben. 24 Atome betragen 2,48 Proc. Bei einem Versuche wurden 2,4 Proc. erhalten.

In dem Falle, wo die Formel $= C^{20}H^{24}N^{10}O^{20}$ ist, enthält er dasselbe Radical, wie salpetrigsaures Naphtalesoxyd, aber verbunden mit mehr Sauerstoff und mit salpetriger Säure. Das salpetrigsaure Naphtalesoxyd ist nämlich $= C^{10}H^{6}O + \ddot{\text{N}}$ oder $= C^{20}H^{12}O^{2} + 2\ddot{\text{N}}$, aber welche Formel die richtige sei, ist unmöglich zu entscheiden. Der hier analysirte Körper kann $= (2\,C^{20}H^{12} + 5O) + 5\ddot{\text{N}}$ sein. Aber die Schwierigkeit hier zu vermuthen ist gross, weil viele andere Wahrscheinlichkeiten sich gleichzeitig darbieten. So

können sie z. B. beide ein ternäres Radical enthalten, der eine kann $C^{20}H^{12}N^{2}O^{3} + \ddot{N}$ und der andere $= C^{40}H^{24}N^{4}O^{5} + 3\dddot{N}$ sein. Es kann darin sowohl salpetrige Säure als auch Salpetersäure enthalten sein. Inzwischen ist es in jeder Hinsicht wahrscheinlich, dass er entweder eine Verbindung von salpetriger Säure mit dem Oxyd eines binären Radicals, oder die von Salpetersäure mit dem Oxyd eines ternären Radicals ist.

Enthält er aber nur 22 Atome Wasserstoff, so würde die Formel $= C^{40}H^{22}O^{5} + 5\ddot{N}$ oder $= C^{40}H^{22}N^{4}O^{5} + 3\dddot{N}$ werden.

Nitronaphtalise.

Setzt man das Kochen des Naphtalins mit Salpetersäure ein Paar Tage lang fort, so erhält man zuletzt fast farblose Krystalle, welche aus den beiden zuletzt angeführten Körpern bestehen, gemengt mit zwei neuen, welche Laurent *Nitronaphtalise* und *Nitronaphtale* nennt. Die Nitronaptalise ist von Marignac (Jahresb. 1843, S. 504) unter demselben Namen beschrieben und mit demselben Resultat analysirt worden. Da aber Laurent's Beschreibung vollständiger ist, so führe ich hier auch diese an. Die relative Quantität von diesen Körpern variirt nach der ungleichen Menge von Säure und nach der ungleichen Zeitlänge, in welcher man das Kochen fortsetzt. Reichen diese Umstände hin, so erhält man am meisten von den neuen Producten, die schwerlöslich in Aether sind und daher durch diesen von den beiden vorhergehenden befreit werden können. Man löst den Körper dann in siedendem Alkohol auf und wendet davon gerade so viel an, dass er, wenn er erkaltet ist, die

Hälfte von den Krystallen in Lösung aufgenommen hat. Man überlässt darauf den Alkohol einer langsamen freiwilligen Verdunstung, wodurch man rhomboidale Blätter erhält, gemengt mit nadelförmigen Krystallen. Diese Blätter sind Nitronaphtalise, welche man so genau wie möglich von den Nadeln durch Schütteln und Abgiessen abscheidet. Darauf werden die Blätter wieder in siedendem Alkohol aufgelöst, aus dem sie nun wieder so gross anschiessen, dass man sie ohne Schwierigkeit von den darin noch eingemengten Nadeln abscheiden kann.

Diese Blätter sind schwach gelb, oft mit den spitzen Winkeln so zusammenhängend, als wäre durch mehrere derselben ein Faden gezogen. Sie sind ohne Geruch, schmelzen bei + 210° und erstarren krystallinisch. In einem offenen Gefässe können sie sublimirt werden, aber in einem Rohr entzünden sie sich mit braunem Rauch und lassen Kohle zurück. Sie sind unlöslich in Wasser, nicht sehr löslich in Alkohol, und wenig löslich in siedendem Aether. Von Schwefelsäure und Salpetersäure werden sie aufgelöst ohne zerstört zu werden. Eine Lösung von Kali in Alkohol zersetzt sie vollkommen im Sieden; dasselbe geschieht auch mit Chlor. In Vermengung mit ungelöschtem Kalk detonirt Nitronaphtalise beim Erhitzen. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	45,50	20	45,55
Wasserstoff	2,06	10	1,88
Stickstoff	16,51	6	16,12
Sauerstoff	35,93	12	36,45

Wahrscheinliche rationelle Formeln können, wie schon im vorigen Jahresberichte angeführt wurde, $= C^{20}H^{10}O^{5} + 3\ddot{N}$ und $C^{20}H^{10}N^{2}O^{2} + 2\ddot{\ddot{N}}$ sein.

Nach Laurent ist es, gleichwie nach Marignac, Naphtalin, worin 6 Atome Stickstoff + 12 Atome Sauerstoff dieselbe Rolle spielen, wie 6 Atome Wasserstoff.

Nitronaphtale.

Nitronaphtale wurde durch 6tägiges Kochen aller übrigen Producte, die bei der Bereitung der vorhergehenden gebildet worden waren, mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure erhalten. Nach Verlauf dieser Zeit setzten sich beim Erkalten schöne durchsichtige Nadeln ab, die in einen Trichter gelegt und darin gewaschen wurden, zuerst mit Salpetersäure und darauf mit Wasser. Die Salpetersäure muss zuerst angewendet werden, weil sonst das Wasser aus der Mutterlauge ein Harz niederschlägt. Die trocken gewordenen Krystalle müssen mit ein wenig Aether geschüttelt werden, um etwa darin zurückgebliebenes Harz daraus wegzunehmen.

Das Nitronaphtal sieht durchsichtig und farblos aus so lange es feucht ist, wird aber beim Trocknen matt und gelblich. Es schmilzt bei + 215° und erstarrt durchsichtig, rührt man es aber mit einer Spitze und erhitzt man es wieder gelinde, so krystallisirt es. In einem offenen Gefässe sublimirt es sich, in einem Rohr dagegen wird es mit Feuererscheinung zersetzt. Es löst sich äusserst schwierig in siedendem Alkohol und Aether, und setzt sich beim Erkalten daraus in sehr kleinen, schiefen Prismen mit rectangu-

lärer Basis ab. Es wird durch Kochen mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol zersetzt, wodurch es sich anfangs orangeroth und dann braun färbt. Es löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure, kann aber, ohne zersetzt zu werden, keine starke Erhitzung damit vertragen. Es detonirt beim Erhitzen mit Barythydrat. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	45,68	19	45,70
Wasserstoff	2,08	10	1,98
Stickstoff	17,25	6	17,03
Sauerstoff	34,99	11	35,29

Es würde in der That sehr verzeihlich sein, dasselbe entweder als identisch mit dem vorhergehenden Körper oder als eine isomerische Modification davon zu betrachten. Allerdings sind die aufgestellten Atomenzahlen verschieden, vergleicht man aber die Analysen, so passen sie eben so gut zu der einen Formel, wie zu der anderen, und vielleicht ist auch ihre Zusammensetzung gleich.

Es wurde angeführt, dass diese Körper zersetzt werden, wenn man sie mit einer Lösung von Kali in Alkohol kocht.

Wird das salpetrigsaure Naphtalesoxyd auf diese Weise ¼ Stunde lang gekocht und die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, so schlägt sich ein brauner Körper nieder, den man abfiltrirt. Dann wird die Lösung noch siedend mit Salpetersäure vermischt, wodurch ein schwarzbrauner Niederschlag entsteht, welcher wie Huminsäure aussieht, der mit siedendem Wasser gewaschen, getrocknet und mit Aether

behandelt wird, der einen braunen Körper auszieht. Der Rückstand ist eine humusartige Säure, welche salpetrige Säure oder Salpetersäure enthält, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, und welche mit Basen braune, unlösliche, nicht krystallisirende Salze gibt, die beim Erhitzen mit Feuererscheinung zerstört werden. Laurent nennt sie *Nitronaphtalisensäure*. Er konnte keine so unveränderliche Sättigungsverhältnisse mit Basen erhalten, dass sich ihr Atomgewicht daraus bestimmen liess. Seine Analyse nähert sich ziemlich der empirischen Formel $C^{32}H^{20}N^{6}O^{8}$, aus der $C^{32}H^{20}N^{2}O^{2} + 2\ddot{\bar{N}}$ oder $C^{32}H^{20}N^{4}O^{5} + \ddot{\bar{N}}$ werden kann. Laurent's Formel ist $= C^{16}H^{9}N^{5}O^{4}$. Der Wasserstoffgehalt ist jedoch mehr als hinreichend für H^{10}.

Durch eine ähnliche Behandlung gibt die Nitronaptaléise eine ganz ähnliche Säure, welche er *Nitronaphtaléinsäure* nennt, und welche aus $C^{26}H^{16}N^{4}O + \ddot{\bar{N}}$ oder auch aus $C^{26}H^{16}N^{4}O^{3} + \ddot{\bar{N}}$ zu bestehen scheint.

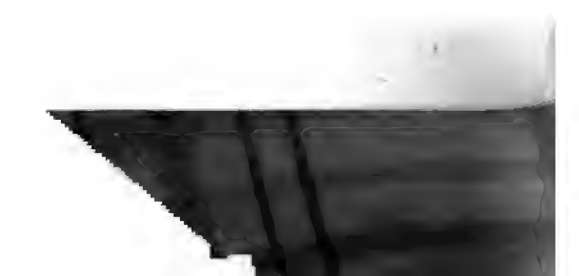
Ganz ähnliche Körper werden auch aus dem Nitronaphtalisin und dem Nitronaphtal erhalten. Im Jahresb. 1843, S. 508, führte ich an, dass Marignac die Säure aus dem Nitronaphtalise dargestellt und analysirt hat. Sie wurde so zusammengesetzt gefunden, dass man sie durch $C^{12}H^{6}O^{2} + \ddot{\bar{N}}$ oder vielmehr durch $C^{12}H^{4}O + \dot{H}\ddot{\bar{N}}$ ausdrücken kann.

Ich bemerkte im Anfange dieses Artikels, dass sich salpetrigsaures Naphtalesoxyd abscheidet, wenn man Naphtalin in siedender Salpetersäure auflöst, so lange diese noch etwas davon aufzulösen ver-

mag, und die Lösung dann erkalten lässt. Wird die Flüssigkeit darauf mit viel Wasser verdünnt, so schlägt sich noch mehr daraus nieder. Dann enthält sie noch eine neue Säure, welche erhalten wird, wenn man die Flüssigkeit bis zur Syrupdicke verdunstet, darauf mit Wasser verdünnt, dann abfiltrirt von dem was sich dabei abscheidet, und wieder verdunstet, wobei die Säure in Krystallen anschiesst. Wird die Mutterlauge mit Ammoniak gesättigt, so schiesst daraus das Salz von derselben Säure an. Laurent hat sie *Nitrophtalinsäure* genannt. Die Mutterlauge, aus der sich das Ammoniaksalz abgesetzt hat, gibt während des Verdunstens ein anderes Salz in braunen Körnern, welche mit einer Pincette herausgenommen werden. Dies ist zweifach phtalinsaures Ammoniak.

Dieses Salz wird in siedendem Wasser aufgelöst, die Lösung mit wenig kaustischem Ammoniak versetzt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei es in sechsseitigen Tafeln anschiesst, die zweifach phtalinsaures Ammoniak sind.

Die Flüssigkeit, aus der sich die braunen Körner abgesetzt haben, ist sauer. Wird sie mit Wasser verdünnt, so schlägt sich noch mehr von diesem Salz daraus nieder, gemengt mit einem braunen Harz. Filtrirt und wieder verdunstet, erhält man daraus zuerst Nitronaphtalinsäure in Krystallen, und darauf erstarrt das Liquidum, wenn es einen hohen Grad von Concentration erreicht hat, zu einer festen, kaum krystallinischen Masse von einer sehr leicht löslichen Säure, die mit Baryterde ein leicht lösliches Salz bildet. Diese Säure ist noch nicht genauer untersucht worden.



Phtalinsäure.

Im Jahresberichte 1838, S. 342, wurde eine von Laurent entdeckte Säure beschrieben, die derselbe aus Naphtalinchlorid mit Salpetersäure erhalten hatte und Naphtalinsäure nannte, und für welche ich den Namen Dekatetrylsäure vorschlug, weil Naphtalin nicht das Radical in derselben ausmacht. Diese Säure fand er aus $C^{10}H^{4}O^{5}$ zusammengesetzt. Er hat sie nun von Neuem analysirt und zusammengesetzt gefunden aus $C^{8}H^{4}O^{3}$, so wie sie in ihrer Verbindung mit Basen enthalten ist. Aus diesem Grunde hat er ihren Namen in *Phtalinsäure* umgeändert, und diese Säure ist es, welche hier in dem in braunen Körnern angeschossenen Salz enthalten war.

Phtalimid.

Er hat ihr saures Ammoniaksalz analysirt und dieses aus $\dot{H}N^{4} + 2C^{8}H^{4}O^{3} + \dot{H}$ zusammengesetzt gefunden. Wird dieses Salz der trocknen Destillation unterworfen, so gehen 4 Atome Wasser weg, und es sublimirt sich der Körper, welchen Laurent Naphtalimid (Jahresb. 1838, S. 347) nannte, und welchen er jetzt *Phtalimid* nennt, weil er eine andere Zusammensetzung hat, wie er zuerst angegeben hatte. Aus der Zusammensetzung des Salzes zeigt es sich, dass er aus $C^{16}H^{10}N^{2}O^{4}$ bestehen muss. Dies ist die Zusammensetzung des Indénoxyds, aber gewiss haben hier die Grundstoffe eine andere Anordnung, und hier stossen wir wieder auf dasselbe Phänomen, welches wir bei der Bernsteinsäure in dem sogenannten Succinimid kennen gelernt haben. 2 Atome von der Säure haben 2 Atome Sauerstoff verloren, die mit 4 Atomen Wasserstoff Wasser gebildet haben. Sind diese 4 Atome Wasserstoff aus dem Ammoniak weggenommen, so ist die Verbindung =

Marignac *) hatte bei seinen vorhin angeführten Untersuchungen Veranlassung gefunden, die Richtigkeit von Laurent's älterer Analyse der nun sogenannten Phtalinsäure in Zweifel zu ziehen und deshalb eine analytische Untersuchung mit dieser Säure vorzunehmen, wodurch er zu demselben Resultat wie Laurent gekommen ist, nämlich (C = 75,00):

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	75,86	8	57,83
Wasserstoff	3,64	6	3,62
Sauerstoff	38,50	4	38,55,

$= C^8H^4O^3 + \dot{H}$, was er auch noch weiter durch Analysen der Salze vom Ammoniumoxyd und Silberoxyd, welche beide wasserfrei erhalten wurden, bestätigte. Marignac berechnet jedoch das Atomgewicht doppelt so gross, und hält die Säure aus dem Grunde für zweibasisch, weil die Phtalinsalpetersäure 2 Atome Basis sättigt.

Wird die Phtalinsäure in einem Destillationsapparate erhitzt, so gibt sie Wasser ab und sublimirt sich dann wasserfrei in langen, weissen, biegsamen, seideglänzenden Nadeln, die der Benzoësäure ähnlich sind. Sie scheinen rhomboidale Prismen zu seyn, lösen sich nicht in kaltem Wasser, aber wohl in siedendem, wodurch sie in die wasserhaltige Säure übergehen. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	44,77	8	64,86
Wasserstoff	2,71	4	2,71
Sauerstoff	32,52	3	32,43,

*) Annal. d. Ch. und Pharm. XLII, 215.

$= C^8 H^4 O^3$. Sie enthält also ebenso viel Wasserstoff und Sauerstoff wie die Bernsteinsäure, aber doppelt so viel Kohlenstoff.

Wird sie mit kaustischem Ammoniak übergossen, so vereinigt sie sich damit unter Erhitzung, und beim Erkalten scheiden sich biegsame Krystallnadeln ab, die in Wasser löslich sind. Sie sind nicht phtalinsaures Ammoniak, sondern sie haben eine amidartige Zusammensetzung. Aus dem Ammoniak treten 2 Atome Wasserstoff und aus 2 Atomen Säure 1 Atom Sauerstoff aus, um diesen Körper zu bilden, der zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	61,29	16	61,47
Wasserstoff	3,90	12	3,85
Stickstoff	9,15	2	9,07
Sauerstoff	25,66	5	25,61

$= C^{16} H^8 O^5 + NH^2$.

Die Bildung dieses amidartigen Körpers weicht von der Analogie mit Bernsteinsäure ab, deren Amid aus 1 Atom Bernsteinsäure gebildet wird. Aber er besitzt auch nicht die Charactere eines Amids, sondern er reagirt deutlich sauer. Er hat inzwischen insofern eine Eigenschaft eines Amids, als er, wenn man seine Auflösung anhaltend kocht, das verlorene Wasseratom wieder aufnimmt und darauf als zweifach phtalinsaures Ammoniumoxyd auskrystallisirt. Für sich bis zu $+ 100^0$ bis $+ 120^0$ erhitzt, gibt er 1 Atom Wasser ab und lässt Phtalimid zurück.

Die gesättigte Auflösung dieses sauren Körpers fällt salpetersaures Silberoxyd. Sind die Lösungen vor der Vermischung siedend heiss, so setzt

sich das Silbersalz in feinen Krystallschuppen ab, die unlöslich in Wasser sind, beim Erhitzen schmelzen und dann ohne Verpuffung zersetzt werden. Das Silbersalz besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	35,15	16	35,27
Wasserstoff	2,24	12	2,20
Stickstoff	5,21	2	5,20
Sauerstoff	14,56	5	14,69
Silberoxyd	42,84	1	42,64,

$= \dot{A}g + C^{16}H^{12}N^{2}O^{5}$. Er ist also offenbar kein Amid. Ist er eine Säure von der Zusammensetzung des letzteren Gliedes? Ist er wohl $= C^{16}H^{12} + \dddot{N}$? oder ist er $= C^{16}H^{6}O^{5}$, d. h. derselbe Körper, welcher in der Phtalinsalpetersäure die zweite Säure ausmacht, und welcher hier Ammoniak als Paarling hat $= NH^{5} + C^{16}H^{6}O^{5}$? Dies zu entscheiden ist nicht möglich. Gegen die erstere Zusammensetzung spricht der Umstand, dass dieser Körper beim Erhitzen bis zu $+ 120^{0}$ 1 Atom Wasser verliert und sich dadurch in das verwandelt, was wir Phtalimid genannt haben, indem es nicht sehr wahrscheinlich ist, dass ein ternäres Radical auf diese Weise zersetzt wird. Dass die zweite völlig unrichtig ist, sieht man daraus ein, dass sich das Silbersalz beim Erhitzen ohne Detonation zersetzt; es enthält also keine Säure vom Stickstoff; und gegen die dritte kann eingewendet werden, dass bis jetzt keine ähnliche Verbindungsart bekannt geworden ist; aber sie hat vor den anderen den Vorzug, dass sie die Verwandlung in zweifach phtalinsaures Ammoniumoxyd beim Kochen mit Wasser, so wie auch die Verwandlung in Phtalimid beim Erhitzen leicht

erklärt. Könnte diese Ansicht bewiesen werden, so würde es dadurch auch entschieden sein, dass Phtalimid ein unrichtiger Name wäre, und dass es Phtalamid heissen müsste.

Zersetzung der Verbindungen von organischen Oxyden mit salpetriger Säure durch Schwefelwasserstoff. Naphtalidin.

Zinin *) hat die glückliche Idee gehabt, die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Verbindungen der salpetrigen Säure mit Oxyden von organischen Radicalen zu untersuchen. Seine ersten Versuche betreffen Laurent's Nitronaphtalase $= C^{20}H^{14}O + \ddot{\overline{N}}$ und Mitscherlich's Nitrobenzid $= C^{12}H^{10}O + \ddot{\overline{N}}$. Der Vorgang dabei ist von der grössten Einfachheit. Der Schwefelwasserstoff wird zersetzt, der Schwefel fällt nieder, und der Wasserstoff nimmt den Sauerstoff aus der salpetrigen Säure weg, und aus $\ddot{\overline{N}}$ entsteht NH^3, d. h. Ammoniak. Das organische Oxyd wird dabei auf die Weise zersetzt, dass sich 1 Aequivalent Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser vereinigt, und dass der Rest mit dem Ammoniak zusammentritt, für welches er einen Paarling bildet, der ihm nicht seine basischen Eigenschaften raubt.

Wird Nitronaphtalase in warmem Alkohol aufgelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so scheidet sich Schwefel krystallinisch ab. Wird darauf der Alkohol abdestillirt, so setzt sich ein schmutzig grüner, ölähnlicher Körper ab, der beim Erkalten krystallisirt. Er ist die neue Base, von der noch ein Theil in dem Liquidum aufgelöst bleibt. Zinin nennt sie *Naphtalidam*. Für die Uebereinstimmung mit den Namen anderer Basen, welche von gepaartem Ammoniak ausgemacht werden, wäre es vielleicht besser, sie *Naphtalidin* zu nennen.

*) Journ. f. pract. Chem. XXVII, 140.

Sie wird auch erhalten, wenn man der Lösung in Alkohol Ammoniak zusetzt, wodurch mehr von dem salpetrigsauren Oxyd aufgelöst wird, und diese Lösung dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis sie eine schmutzig grüne Farbe erhalten hat. Aber bei der Destillation setzt sich viel Schwefel ab, wodurch das Sieden stossend wird, so dass von Zeit zu Zeit derselbe abfiltrirt werden muss, und es dauert dann doch nicht lange, so findet bei weiter fortgesetzter Destillation dasselbe wieder statt. Es ist daher besser, der Lösung, welche Ammoniumsulfhydrat und Schwefelwasserstoff-Naphtalidin enthält, Schwefelsäure zuzusetzen, wodurch zuerst, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, Schwefel und schwefelsaures Ammoniak niedergeschlagen werden, worauf, wenn noch mehr Schwefelsäure hinzukommt, alles zu einer Krystallmasse von schwefelsaurem Naphtalidin erstarrt, welches sowohl in Wasser als auch in Alkohol ziemlich schwerlöslich ist.

Das Naphtalidinsalz wird durch einige Umkrystallisationen mit siedendem Spiritus gereinigt, dann in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Ammoniak versetzt, wodurch sogleich ein wenig Naphtalidin niedergeschlagen wird, was wieder verschwindet, worauf sich die Flüssigkeit mit feinen, weissen, platten Nadeln füllt, die reines Naphtalidin sind; man nimmt sie auf ein Filtrum und wäscht sie mit kaltem Wasser.

Es besitzt einen eigenthümlichen, starken und unangenehmen Geruch und einen beissenden, bitteren Geschmack. Es schmilzt bei + 50°, siedet bei + 300° und destillirt unverändert über in Gestalt eines ölähnlichen Liquidums, welches

eine schwach gelbliche Farbe hat, und sich lange Zeit flüssig erhält. In offener Luft lässt es sich entzünden, brennt mit einer gelben, russenden Flamme und lässt viel Kohle zurück. Ein Tropfen davon bleibt auf einem Uhrglase lange Zeit flüssig, aber er erstarrt, wenn man ihn berührt, zu einer gelblichen, krystallinischen Masse. Diese gelbe Farbe gehört ihm nicht an, sondern rührt von der Einwirkung der Luft her, wodurch es zuletzt violett wird. Diese Einwirkung ist insbesondere bemerkbar, so lange es flüssig ist. Es muss in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, so dass die Luft sich darin nicht umwechseln kann. Es sublimirt sich in einem Glase zuweilen theilweise in langen Blättern.

Es ist fast unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Spiritus und in Aether. Wasser schlägt es aus der Lösung in Spiritus nieder. Es ist eine schwache Basis, die nicht auf Lackmus reagirt, und die aus ihren Salzen durch Ammoniak gefällt wird. Mit Säuren bildet es meistens krystallisirende Salze. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,0):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	83,90	20	83,82
Wasserstoff	6,40	18	6,28
Stickstoff	9,62	2	9,90
	99,92.		

$= C^{20}H^{12} + NH^{3}$.

Bei der Vereinigung mit Sauerstoffsäuren verwandelt sich das Ammoniak in Ammoniumoxyd durch Aufnahme von 1 Atom Wasser, und mit Wasserstoffsäuren auf gewöhnliche Weise in Ammonium. Die Salze riechen und schmecken wie

: Base, und sie verändern sich, gleichwie diese,
ch den Einfluss der Luft und färben sich roth.
elbe Farbe nehmen sie von Salpetersäure an.
concentrirter Salpetersäure verwandelt sich
phtalidin in ein braunes Pulver, von dem
kohol eine violett rothe Farbe annimmt.
ie Lösung in Salpetersäure verdunstet, so
sselbe braune Pulver zurück, aber ge-
t grünglänzenden Schuppen, die dem
en Ammoniumoxyd ähnlich sind.
es Naphtalidin krystallisirt aus Was-
, asbestähnlichen Nadeln, und aus
inen glänzenden Schuppen, die sich
Gestalt einer weissen, wolleähn-
blimiren. Das Salz ist wasser-
aus $C^{20}H^{12} + NH^4Cl$.
rchlorid fällt es ein Doppelsalz in
en Masse, die sich in siedendem
d beim Erkalten krystallinisch

schlägt sich ein bräunliches,
isches Pulver nieder, wel-
en in siedendem Wasser
nschiesst. Es ist wenig
in Aether, und besteht
12.

durch Behandlung mit
nd zum Theil in salz-
lt.

. Das Naphtalidin
refelsäure zu einer
lbst bei 0° keine
ler Wahrschein-
Schwefelsäure

mit der Base, ohne dass sich das Ammoniak darin in Ammoniumoxyd verwandelt hat. Wird Wasser zugesetzt, so scheidet sich das Ammoniumoxydsalz ab, welches die Flüssigkeit mit weissen, schuppigen Krystallen anfüllt. Dasselbe Salz wird erhalten, wenn man die Base in siedender verdünnter Schwefelsäure auflöst, worauf es dann beim Erkalten auf ähnliche Weise in Schuppen anschiesst. Es besitzt den Geruch und Geschmack der Base in hohem Grade, röthet Lackmus, löst sich schwierig in kaltem Wasser und in kaltem Spiritus. Von siedendem Spiritus wird es langsam aufgelöst, aber in der Menge, dass die Flüssigkeit beim Erkalten erstarrt. Bei + 100° zerfällt das Salz zu einem Mehl. Beim Erhitzen in einer Retorte wird es zersetzt mit Entwicklung von schwefliger Säure, während Wasser mit ein wenig von der Base überdestillirt, und Kohle zurückbleibt. In trockner Form kann das Salz unverändert aufbewahrt werden, aber die Lösung davon färbt sich roth. Die Haut wird dadurch erst roth und dann braun gefärbt. Es wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus $C^{20}H^{12}NH^{4}\ddot{S}$.

Pyrophosphorsaures Naphtalidin ist äusserst schwer löslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol, und schlägt sich beim Vermischen der Alkohollösungen als weisses Pulver nieder.

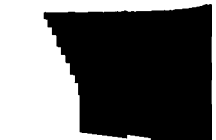
Phosphorsaures Naphtalidin krystallisirt aus Alkohol, worin es kalt schwer löslich ist, in Nadeln. Aus einer im Sieden gesättigten Lösung in Wasser schiesst es in glänzenden Schuppen an. Von der Luft wird es leichter wie das vorhergehende geröthet.

Mit *Salpetersäure* kann man, wenn sie sehr verdünnt mit der Base gesättigt wird, ein Salz in kleinen glänzenden Schuppen erhalten.

Oxalsaures Naphtalidin krystallisirt mit zweierlei Wassergehalt. Das eine enthält 3 Atome Wasser und schiesst in warzenähnlichen Massen an. Das andere enthält 1 Atom und krystallisirt in dünnen, schmalen, silberglänzenden Blättern. Das Salz löst sich in Alkohol und in Wasser. i der trocknen Destillation gibt das Salz mit omen Wasser ein braungelbes Pulver, welches lich ist in Wasser, aber auflöslich in Alkooraus es sich unverändert wieder abscheidet. obenzid verwandelt sich, wenn man es elbe Weise, wie Nitronaphtalase, mit vasserstoff behandelt, in Anilin (Jahres-2, S. 374). Zinin bemerkte nicht solentität mit Anilin, und schlug dafür *Benzidam* vor. Er hat es analysirt e mit Salzsäure und mit Schweeben.

von diesen Salzen schiesst aus nden Blättern an und sublimirt n weissen Mehl, welches aus ht. Es schmeckt salzig und ht in Alkohol, enthält kein ıs $C^{12}H^{10} + NH^{4}Cl$.

alz krystallisirt in Schuptalidinsalz ähnlich sind. Geschmack der Base, von der Luft geröthet, nd in Alkohol, entbesteht aus $C^{12}H^{10}$



Nitronaphtalése gibt mit Schwefelwasserstoff auch eine ähnliche Basis, die in feinen, rothen Nadeln anschiesst, aber noch nicht weiter untersucht worden ist.

Acrolein.

Bekanntlich wird durch trockne Destillation der fetten Oele unter den Producten ein flüchtiger Körper erhalten, der einen sehr stechenden und reizenden Geruch besitzt, und welcher diese Destillationen so beschwerlich macht. R. Brandes suchte diesen Körper von den übrigen Brandölen abzuscheiden und gab ihm den Namen *Acroleïn*. Er theilte mir davon vor mehreren Jahren eine kleine Probe mit, die mich in den Stand setzte, einige Versuche damit anzustellen, aus denen ich den Schluss zog, dass das Acrolein vielleicht in dieselbe Klasse von Körpern gehöre, wie Aldehyd (Lehrb. VIII, 618), und dass es von dieser Seite alle Aufmerksamkeit verdiene.

Redtenbacher*) hat nun über die Bildung dieses merkwürdigen Körpers eine für die Wissenschaft sehr wichtige Untersuchung angestellt, im Zusammenhange mit den Untersuchungen über die Zusammensetzung der fetten Säuren, worüber ich im Jahresb. 1842, S. 286, berichtet habe. Diese Untersuchung hat grosse Schwierigkeiten dargeboten, von denen die grössten in dem Einflusse des Acroleins auf die Gesundheit begründet sind. Ein einziger Tropfen davon in einem Laboratorium verschüttet, macht die Augen aller sich darin befindenden Personen roth und thränend. Durch eine grössere verschüttete Quantität kann man leicht das Bewusstsein verlieren,

---

*) Privatim mitgetheilt.

und setzt man sich täglich kleinen Mengen vom Dampf dieses flüchtigen Körpers aus, was kaum vermieden werden kann, so vermehrt sich die Empfindlichkeit gegen die Wirkungen desselben bis zu dem Grade, dass man zuletzt inflammirte Augen und in Folge davon einen Widerwillen gegen die Beschäftigung damit bekommt, und überhaupt Unbehagen und körperliches Uebelbefinden entsteht. Eine kaum geringere Schwierigkeit lag in der Bereitungsmethode. Das Acrolein wird, bei der Destillation von Fett, mit fetten Säuren und anderen Brandölen gemengt erhalten, von denen es nur einen sehr geringen Theil ausmacht, und von denen es durch eine neue Destillation geschieden werden soll, bei welcher es von den flüchtigeren derselben begleitet wird und wobei es ausserdem durch den Zutritt der Luft zersetzt wird, so dass es in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas destillirt werden muss, und nach aller dieser Mühe bekommt man es dennoch nicht rein. — Diese Schwierigkeiten, welche gleichzeitig Widerwillen und Verzweiflung am glücklichen Erfolg veranlassten, schreckten Redtenbacher doch nicht davon ab. Es war natürlich zu erwarten, dass das Acrolein kein Product von allen Bestandtheilen des Fetts sei, und er versuchte daher, nachdem er gefunden hatte, dass aus den Producten von dem Ganzen kein reines Präparat erhalten werden konnte, die Bestandtheile des Fetts für sich zu destilliren, wobei es sich am Ende herausstellte, dass das Glycerin die Bildung des Acroleins veranlasst. Nachdem er mehrere verschiedene Methoden zur Gewinnung desselben in reinem Zustande versucht hatte, glückte ihm dies

am Ende auf folgende Weise: Das von Wasser so viel wie möglich befreite Glycerin wird mit wasserfreier Phosphorsäure gemengt und in einem schwachen Strom von reinem und trocknen Kohlensäuregas destillirt. Das Destillationsproduct ist ein schweres dickes Oel, auf dem eine wässerige Flüssigkeit, welche eine freie Säure enthält, und auf dieser wiederum das Acrolein schwimmt. Das Destillat wird in gelinder Wärme mit Bleioxyd in einem verschlossenen und mit Kohlensäuregas gefüllten Gefässe digerirt, dann destillirt und dabei nur das aufgesammelt, was übergeht, bis die Temperatur der Flüssigkeit auf + 52° gestiegen ist, worauf man es über geschmolzenem Chlorcalcium trocknet und noch einmal rectificirt, stets, statt in Luft, in Kohlensäuregas.

Das so bereitete Acrolein ist ein wasserklares, ölartiges, das Licht stark brechendes Liquidum, dessen Geschmack unerträglich brennend und dessen Geruch für Nase und Augen zerstörend ist. In völlig luftfreiem Wasser löst es sich in ziemlicher Menge auf und die Lösung ist völlig neutral. In Berührung mit Luft reagirt es nach wenig Augenblicken sauer. Lässt man einen Tropfen Acrolein auf Lackmuspapier fallen, so erstarrt derselbe sogleich während das Papier roth wird. In der Luft und in Sauerstoffgas oxydirt es sich sehr schnell, und dabei wird fast immer ein weisser Körper abgeschieden. Beim Zusammenbringen mit Silberoxyd wird Silber reducirt, während sich die Masse stark erhitzt und gleichzeitig ein Silberoxydsalz gebildet wird. Von concentrirter Schwefelsäure wird es sogleich zersetzt, unter Entwicklung von schwefliger Säure

und Abscheidung von Kohle. Mit Salpetersäure verpufft es, und von Kalihydrat kann man fast dasselbe sagen, bei dessen heftiger Einwirkung ein wohlriechendes Harz gebildet wird. Von Salzsäure wird es nach allen Verhältnissen aufgelöst; einmal setzte sich ein schwarzer Körper ab, der sich nur in einem Stahlmörser zerstossen liess. In Aether löst es sich nach allen Verhältnissen. Ammoniak scheidet aus dieser Lösung kein Salz ab, wenn nicht kohlensaures Ammoniak, im Fall es zufälliger Weise ein wenig Kohlensäure aufgelöst enthielt.

Aber auch die Analyse dieses Körpers bot Schwierigkeiten dar, die nicht *gewöhnlich* stattfinden. Wegen seiner Flüchtigkeit kann es nicht in einer Kugel mit offener Spitze in das Verbrennungsrohr eingelegt werden, und ist es darin verschlossen, so zerspringt sie mit Heftigkeit, wodurch die Masse leicht aus dem Rohre *geworfen* wird. Man muss in die Kugel ausser dem Acrolein auch chlorsaures Kali *einschliessen, weil* es sonst auf der Innenseite des Glases Kohle zurücklässt. Die Analyse gab ($C = 75{,}854$):

	Gefunden	Atome	Ber.	Nach $C = 75{,}12$.
Kohlenstoff	64,55	6	64,55	64,330
Wasserstoff	7,27	8	7,08	7,125
Sauerstoff	28,18	2	28,37	28,545

In der zuletzt hinzugefügten Berechnung zeigt im Bezug auf die Analyse ein grösserer [illegible]schuss an Wasserstoff, wie in dem *Resul*-[illegible]eren Berechnung. Im Uebrigen wur-[illegible] mit einander *übereinstimmende An*-[illegible]

[illegible]wicht des Acroleins in *Gasform*

wurde = 1,85 gefunden. 6 Volumen Kohlenstoff, 8 Vol. Wasserstoff und 2 Vol. Sauerstoff wiegen zusammen = 7,7432, aber $\frac{7,7432}{4}$ = 1,9358, eine Abweichung, die wohl bei einem so leicht veränderlichen Körper als unvermeidlich angesehen werden kann.

Das Acrolein verwandelt sich bei seiner Oxydation in der Luft in eine Säure, die sowohl im Geruch und Geschmack als auch in ihren chemischen Eigenschaften mit Essigsäure so viele Aehnlichkeit hat, dass sie leicht damit verwechselt werden könnte. Diese Säure erhält man am leichtesten dadurch, dass man zu einer Lösung von Acrolein in Wasser, allein oder mit ungelöstem Acrolein gemengt, Silberoxyd setzt, während das Gefäss aussen stark abgekühlt wird. Die Einwirkung geschieht mit so starker Erhitzung, dass ohne diese starke Abkühlung Acrolein verloren gehen würde. Es wird Silber reducirt und ein Silbersalz gebildet, welches sich grösstentheils abscheidet. Man setzt dann siedendes Wasser hinzu und erhält es in dieser Temperatur, bis sich das Salz darin aufgelöst hat, worauf dasselbe beim Erkalten blumenkohlähnlich anschiesst. Es ist noch nicht so rein, dass es zu einer Analyse angewandt werden könnte. Man zersetzt es daher mit Schwefelwasserstoff, sättigt die freie filtrirte Säure mit kohlensaurem Natron, und scheidet sie aus dem Natronsalz durch Destillation mit Schwefelsäure wieder ab, worauf sie wieder mit reinem Silberoxyd gesättigt wird. Das so erhaltene Silbersalz wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

chem Fall aber der Niederschlag Silber eingemengt enthalten müsste, oder von nitrösem Gas, welches entwickelt wurde, und das Salz bestände dann aus $\dot{A}g + C^6 H^6 O^2$, acroligsaurem Silberoxyd, oder auch von 1 Aequivalent Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff, so dass die Verbindung aus $\dot{A}g + C^6 H^6 O$, unteracroligsaurem Silberoxyd, bestehen würde.

Wird eine Lösung von Acrolein in Wasser einem beschränkten Zutritt von Sauerstoff ausgesetzt, so scheidet sich daraus ein weisser indifferenter Körper ab, der sowohl in Wasser als auch in allen anderen Flüssigkeiten unlöslich ist, und die Flüssigkeit enthält dann Acrolsäure.

Dieser weisse Körper wurde aus $C^{10} H^{14} O^4$ zusammengesetzt gefunden, wiewohl die Analysen einen ziemlich grossen Ueberschuss an Wasserstoff geben; seine Bildung erklärt sich also durch die Aufnahme von 3 Atomen Sauerstoff, wodurch 6 Atome Acrolein in 1 Atom Acrolsäure und 3 Atome von diesem Körper verwandelt werden.

Ueberblickt man nun diese Metamorphosen des Glycerins bis zu der Bildung der Acrolsäure, so zeigt es sich, dass das Glycerin, welches in dem Zustande, worin es in der Glycerinschwefelsäure den Paarling ausmacht, aus $C^6 H^{14} O^5$ besteht, durch die Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure in erhöhter Temperatur $3\dot{H}$ verliert, worauf das Acrolein $= C^6 H^8 O^2$ davon übrig bleibt, welches, da es nicht von stärkeren Säuren gebunden wird, auch nicht die Basis der fetten Oele oder Lipyloxyd sein kann. Die Vergleichung des Acroleins mit Aldehyd wird vollkommen durch die Metamorphosen durch den Einfluss von Sauerstoff



gerechtfertigt. Der Aldehyd = $C^4H^8O^2$ verhält sich zum Acrolein, = $C^6H^8O^2$, wie die Essigsäure, welche durch Oxydation des Aldehyds gebildet wird, zur Acrolsäure, nämlich = $C^4H^6O^3 : C^6H^6O^3$, und es will scheinen, als hätten beide entsprechende dazwischen liegende Oxydationsgrade. Aber die Bildung des Acroleins aus Glycerin weicht in der Analogie von der des Aldehyds aus Alkohol darin ab, dass aus dem Glycerin Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten ausgeschieden werden, während dagegen der Alkohol 2 Aequivalente Wasserstoff gegen 1 Aequivalent Sauerstoff verliert. Auch haben wir im vorhergehenden, S. 405, gesehen, dass die Hervorbringung des Glycerins aus Lipyloxyd keine völlige Analogie mit der des Alkohols aus Aethyloxyd hat.

Inzwischen dehnt man diese Vergleichung weiter aus, so ergiebt es sich, dass wir eine Menge von Körpern haben, die sich zu bestimmten Säuren verhalten, wie der Aldehyd zu Essigsäure; z. B. ist Bittermandelöl = $C^{14}H^{12}O^2$ der Aldehyd von der Benzoësäure = $C^{14}H^{10}O^3$. Es würde jedoch sehr wenig nützen, alle diese Körper in eine gemeinschaftliche Klasse zusammenzufassen, für die der Aldehyd der Prototyp wäre; man würde dadurch viele unähnliche Körper zusammengeführt erhalten. Man müsste nicht bloss auf Aehnlichkeit in den Zusammensetzungs-Veränderungen achten, sondern auch auf die Uebereinstimmung in chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Aldehyd und Acrolein scheinen jedoch zu einer gemeinschaftlichen Klasse von Körpern zu gehören, weil sie nicht allein darin mit einander übereinstimmen, dass sie nicht durch Verlust von 1

Aequivalent Wasserstoff und Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff analoge Säuren bilden, sondern auch darin, dass sie höchst flüchtige Körper sind, welche einen durchdringenden und schmerzenden Geruch besitzen.

Oleum betulae. Das sogenannte Birkenöl, Oleum betulae, welches in Russland durch eine Art trockner Destillation der Birkenrinde im Grossen bereitet wird, ist von Sobrero d. J.*) untersucht worden. Es hat die Consistenz von dünnem Theer und gibt bei der Rectification ein braunes stinkendes Oel, mit Zurücklassung einer schwarzen harzartigen Masse.

Wird dieses Oel rectificirt, so steigt der Siedepunkt unaufhörlich; das was zuerst übergeht ist gelb und riecht wie ein Gemenge von Terpenthin und Birkenrindenrauch. Darauf folgen gefärbtere Oele, welche einen brenzlichen Geruch und grössere Consistenz besitzen, wobei wiederum ein harzähnlicher Körper zurückbleibt. Sobrero sammelte das Oel auf, was überdestillirte, während die Temperatur in der Retorte bei + 100° erhalten wurde, und theilte es in 4 verschiedene Portionen, die er dann analysirte. Die erste Portion enthielt 1,05 Proc. Sauerstoff und 87,30 Proc. Kohlenstoff, und die letzte 7,49 Proc. Sauerstoff und 82,32 Proc. Kohlenstoff. Es war also klar, dass dabei ein Gemenge von einem sauerstoffhaltigen und einem sauerstofffreien Oel überging.

Um das letztere zu gewinnen, wurde das Oel, welches unmittelbar durch Destillation des Birkenöls erhalten worden war, mit einer Lauge von Kali behandelt, um daraus freie Säure und Harz

*) Journ. de Ch. et de Pharm. II, 207.

auszuziehen, und dann bei + 100° retificirt. Das übergegangene Oel war gelblich, wurde aber durch wiederholte Behandlung mit Kalkwasser, welches einen flockigen Körper daraus abschied, fast farblos. Von diesem wurde bei + 100° in einem Strom von Kohlensäuregas nur eine gewisse Portion abdestillirt, von dieser wiederum eine gewisse Portion, und so weiter, bis er das sauerstofffreie Oel allein erhalten hatte, welches dann über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und in Kohlensäuregas rectificirt wurde.

Es ist farblos, riecht etwas nach Terpenthinöl, aber schwächer, angenehmer und dem Birkenrindenrauch analog. Hat 0,847 specif. Gewicht bei + 20°. Sein fixer Siedepunkt ist + 156°. Das Gewicht seines Gases wurde durch Versuche = 5,28 gefunden. Beim Abkühlen bis zu — 17° wird es trübe und setzt weisse, feste Flocken in geringer Menge ab. Beim Zutritt der Luft wird es gelb, saugt viel Sauerstoff ein, bildet damit weit weniger Kohlensäure als jenem entspricht, und verharzt sich allmälig. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Absorbirt Salzsäuregas und schwärzt sich dadurch, bildet aber keine campherähnliche Verbindung. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,00):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	88,05	10	88,23
Wasserstoff	11,95	16	11,76.

Wenn sich 10 Volumen Kohlenstoffgas und 16 Vol. Wasserstoffgas zu 1 Vol. condensiren, so wiegt das Gas nur 4,7028. In Folge einer Verrechnung hat Sobrero geglaubt, dass es

5,3182 sein müsse. Mangel an Uebereinstimmung zwischen dem Wägungsversuche und der Berechnung nach dem Resultat der Analyse weist aus, dass dieses Oel wohl aus zwei polymerischen gemengt sein dürfte.

Durch Salpetersäure wird es verharzt, ohne die Bildung von Betulin zu veranlassen.

Bernsteinöl

Elsner*) hat das Brandöl von Bernstein untersucht. Er wandte Oleum succini rectificatum an, welches bei + 16° ein specif. Gewicht von 0,8975 hatte, und welches nicht Kalium oxydirte. Es bestand aus 84,00 Kohlenstoff, 8,60 Wasserstoff und 7,40 Sauerstoff.

Bei der Rectification kam es bei + 130° ins Sieden und kochte bei + 140° stark, worauf der Siedepunkt allmälig bis auf + 260° stieg, wo dann die Destillation unterbrochen wurde und die Retorte Colophonium succini enthielt.

Das Destillat wurde in einem hohen schmalen Glase mit der 20fachen Volumenmenge concentrirter Schwefelsäure vermischt und stark damit umgeschüttelt. Die Masse wurde braun, aber sie erhitzte sich nicht, und entwickelte weder Kohlensäure noch schweflige Säure. Beim ruhigen Stehen sammelte sich oben auf eine Schicht von einem farblosen Oel, welches von der braunen Säure, mit welcher keine weiteren Versuche ausgeführt worden sind, abgeschieden wurde.

Das Oel wurde mit Wasser geschüttelt, in welchem sich eine geringe Quantität eines flockigen, paraffinartigen Fetts abschied, während das Oel klar oben auf schwamm.

*) Journ. f. pr. Ch. XXVI, 79.

Dann wurde es mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Der Siedepunkt stieg allmälig bis zu + 280°, und dann wurde die Destillation unterbrochen. In der Retorte blieb eine braune, harzähnliche Masse zurück.

Das Oel ist farblos, riecht nach reifem Obst, hat 0,845 specif. Gewicht bei + 19°, löst Jod mit brauner Farbe auf, verändert sich nicht durch Kalium, löst sich in Alkohol von 0,84 specif. Gewicht und in Aether, wird durch Salpetersäure verharzt und bringt damit den sogenannten Moschus artificialis in seiner Vollkommenheit und mit ungewöhnlich starkem und anhaltenden Moschusgeruch hervor.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,12):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	84,69	32	84,619
Wasserstoff	11,97	54	11,860
Sauerstoff	3,34	1	3,521.

Ungeachtet der schönen Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung dürfte doch das Resultat der letzteren nicht zuverlässig sein. Die Veränderlichkeit im Siedepunkte des Oels weist ein Gemenge aus, vermuthlich von einem sauerstoffhaltigen und einem sauerstofffreien Oel. Elsner schlägt dafür den Namen *Succineupion* vor, der aber nur für den sauerstofffreien Theil davon anwendbar ist, weil ein Eupion sauerstofffrei sein muss, wenn es mit dem Analogie haben soll, was wir bis jetzt so nennen.

Moschus artificialis ist nach seinen Versuchen Salpetersäure gepaart mit einem harzartigen Körper, von dem die gepaarte Säure äussere Eigen-

schaften eines Harzes besitzt. Sie vereinigt sich mit Salzbasen und die Salze werden mit Entwicklung von Stickoxydgas zerstört.

Durch Kalihydrat im Ueberschuss wird sie mit Entwicklung von Ammoniak zerstört. Eine Lösung davon in Alkohol gibt, wenn man sie in eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd tropft, einen hellbraunen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Alkohol zusammengesetzt gefunden wurde aus (C = 75,12):

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	32,41	15	32,34
Wasserstoff	2,90	16	2,81
Stickstoff	4,43	2	5,09
Sauerstoff	20,62	7	20,13
Bleioxyd	39,64	1	39,63

$= C^{15}H^{16}O^{2} + \dot{P}b\ddot{\bar{N}}$. Die Verbindung war jedoch nicht aus besonders gereinigtem Oel bereitet worden, sondern aus gelbem Oleum succini rectificatum, dessen Harzgehalt in der Zusammensetzung des reinen Products eine wesentliche Veränderung gemacht haben kann.

Kakodyl. Bunsen hat seine Untersuchungen über das Kakodyl fortgesetzt; mit seiner Erlaubniss werde ich hier aus seiner freundschaftlichen Correspondenz einen Auszug davon mit seinen eignen Worten mittheilen:

„Leitet man einen Strom von trocknem Wasserstoffsulfid über Kakodylsäure ($= C^{4}H^{12}As^{2} + 3O$), so zersetzen sie sich einander mit solcher Heftigkeit, dass man, wenn nicht die Glaskugel, worin sich die Säure befindet, abgekühlt wird, Gefahr läuft, durch die Erhitzung alles zu verlieren. Wasser und Schwefel werden entwickelt,

während $\dddot{Kd}$ zurückbleibt. Jodwasserstoffsäure bringt KdJ, Jod und Wasser hervor. Chlorwasserstoffsäure bringt damit ein wasserhaltiges Kakodylsuperchlorid hervor $= Kd\,Cl^3 + 3\dot{H}$.

Folgendes ist die Reihe der Sauerstoff-Verbindungen des Kakodyls, $C^4H^{12}As^2 = Kd$; $Kd + O$, Kakodyloxyd, $Kd + 2O$, welches eigentlich nur kakodylsaures Kakodyloxyd ist $= \dot{Kd} + \dddot{Kd}$, und $\dddot{Kd}$, Kakodylsäure.

$\dot{Kd} + \dddot{Kd}$ hat noch nicht so rein dargestellt werden können, dass es analysirt zu werden verdiente, aber seine Existenz ist doch ausser allen Zweifel gesetzt. Es ist das zähe, in Wasser lösliche Liquidum, welches sich während der Oxydation des Kakodyloxyds auf Kosten der Luft bildet, und welches sich beim Erhitzen in Kakodyloxyd und in Kakodylsäure theilt.

Das Kakodyl hat dieselben Verbindungsgrade mit Schwefel: Kd', Kd'' und Kd'''. Der Zwischengrad hat den grössten Bestand, und besteht offenbar, wie weiter unten gezeigt werden soll, aus $Kd' + Kd'''$; dagegen kann Kd''', wie es scheinen will, nicht für sich dargestellt werden. Es ist ein Sulfid, welches bestimmte und stabile Schwefelsalze bildet, und Kd' ist eine Schwefelbasis. Kd'' wird am besten erhalten, wenn man zu 1 Atom Kd' 1 Atom Schwefel setzt. Das erstere löst dann den letzteren mit starker Wärmeentwicklung auf, und erstarrt darauf zu einer krystallisirten Masse. Löst man diese jetzt in siedendem wasserfreien Alkohol auf und setzt der Lösung so viel Spiritus zu, dass sie bei + 40° anfängt trübe

zu werden, so schiesst daraus das Kakodyl-Sulfokakodylat in schönen weissen Krystallen an, die eine constante Zusammensetzung haben. Die Analyse davon gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	17,62	4— 8	17,74
Wasserstoff	4,35	12—24	4,35
Arsenik	54,87	2— 4	54,56
Schwefel	23,16	2— 4	23,35.

Von Quecksilber wird es bei gewöhnlicher Lufttemperatur zu $\overset{\prime}{Kd}$ reducirt, und bei 200° nimmt das Quecksilber auch das letzte Schwefelatom weg, so dass das Kakodyl wieder hergestellt wird.

Es glückte, mit fast allen Schwefelbasen Sulfokakodylate hervorzubringen. Diese Verbindungen haben viele Beständigkeit und vertragen sehr gut eine Temperatur von + 100°, ohne zersetzt zu werden. Man erhält diese Verbindungen mit Schwefelmetallen sehr leicht dadurch, dass man in eine Auflösung von $\overset{\prime}{K} + \overset{\prime\prime\prime}{Kd}$ in Alkohol eine Lösung des essigsauren oder salzsauren Metallsalzes in Alkohol tropft. $\overset{\prime}{Kd}$ wechselt Schwefel mit dem Metalloxyd aus, $\overset{\prime}{R}\overset{\prime\prime\prime}{Kd}$ fällt nieder und $\overset{\prime}{K}\bar{A}$ bleibt in der Lösung zurück. Setzt man aber zuviel von dem Metalloxyd hinzu, so wechselt dieser Ueberschuss von dem Metalloxyd Schwefel mit dem Kakodylsulfid aus, und der Niederschlag mengt sich mit Schwefelmetall. Man muss daher darauf achten, dass bei der Ausfällung dieser Schwefelsalze nicht die ganze Quantität von $\overset{\prime}{Kd}$ + $\overset{\prime\prime\prime}{Kd}$ in der Lösung zersetzt werde. *Silber-Sulfokakodylat* erhält man aus $\overset{\prime}{Ag}\overset{\prime\prime\prime}{Kd}$ durch blosses Zu-

leiten von Wasserstoffsulfid. Es bildet eine weisse Masse, wie Papier maché, und trocknet zu papierähnlich zusammenhängenden Lagen ein, die sich nicht in der Luft verändern.

Das *Kupfersalz* ist ein feines, in der Luft veränderliches, eigelbes Pulver, welches in allen Flüssigkeiten, die nicht zersetzend darauf einwirken, unlöslich ist. Bei der trocknen Destillation lässt es Ću zurück, während Schwefel und Ḱd überdestilliren. Er ist analysirt worden und besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	10,4	4	10,4
Wasserstoff	2,5	12	2,5
Arsenik	31,5	2	31,9
Schwefel	28,5	4	28,2
Kupfer	27,1	2	27,0

= Ću + Ḱd.

Das *Goldsalz* bildet ein schweres, feines, gelbweisses, geruch- und geschmackloses Pulver, ist unveränderlich in der Luft und lässt bei der trocknen Destillation Gold zurück. Die Analyse desselben gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	6,60	4	6,56
Wasserstoff	1,76	12	1,62
Arsenik	20,74	2	20,74
Schwefel	17,17	4	17,46
Gold	53,73	2	53,95

= Áu Ḱd. Diese beiden werden aus Salzen gebildet, durch deren gerade Zersetzung eine höhere Schwefelbase hätte entstehen müssen; aber an deren Stelle bleibt Kakodylsäure in der Lösung zurück.

Das *Wismuthsalz* fällt anfangs in langen, haarfeinen Nadeln nieder, die sich gleich darauf in perlmutterglänzende, gelbe schwere Krystallschuppen $= \overset{'''}{\text{Bi}} + \overset{''}{\text{Kd}}^3$ verwandeln, welche 29,46 Proc. Wismuth, 26,74 Schwefel und 43,8 Kakodyl enthalten.

Das *Bleisalz* ist vor den Uebrigen schön krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Schuppen $= \overset{'}{\text{Pb}}\,\overset{''}{\text{Kd}}$. Es enthält 37,88 Blei, 23,55 Schwefel und 38,57 Kakodyl.

Auch gibt *Antimon* ein ähnliches Salz, welches aber nicht analysirt worden ist.

Hierdurch scheint also die Idee von zusammengesetzten Radicalen auf das bestimmteste bewiesen zu sein. Das Kakodyl ist ein zusammengesetztes Metalloid, welches sich mit anderen Metalloiden (Sauerstoff, Schwefel, Salzbildern) in multiplen Proportionen vereinigt, und die Natur dieser Verbindungen wird durch das damit verbundene einfache Metalloid bedingt; es wird eine Basis, eine Säure, ein Sulfid, und mit Salzbildern ein salzartiger Körper; und hier nimmt, gleichwie zwischen den einfachen Metalloiden, das Vereinigungsstreben mit der vermehrten Anzahl der Multipla ab.

Die Verbindung, welche entsteht, wenn man trocknes Salzsäuregas über wasserfreie Kakodylsäure leitet, zeigt verschiedene Merkwürdigkeiten. Das Gas wird mit äusserst heftiger Wärmeentwicklung absorbirt, es wird kein Wasser frei, und die mit Salzsäuregas gesättigte Säure ist in ein farbloses, klares, ölähnliches Liquidum verwandelt, welches beim Erkalten zu einer krystal-

linischen Masse erstarrt $= KdCl^5 + 3\dot{H}$ *). In der Luft wird dieser Körper feucht und raucht dabei. In Wasser aufgelöst giebt er Reactionen von $\ddot{K}d$ und HCl. Er lässt sich wieder verdunsten bis zur Trockne, und er wird eben so gut durch Auflösen der Kakodylsäure in Salzsäure und Verdunsten der Lösung bis zum Schmelzen des Rückstandes erhalten. Wird er über $+ 180^0$ erhitzt, so zersetzt er sich. Geschieht dies in einer Retorte mit tubulirter Vorlage, so bleibt in der Retorte eine feste weisse Masse zurück, die arsenige Säure ist. Das überdestillirte Liquidum ist entweder ein Gemenge von Kakodylchlorür mit $KdCl + KdCl^5$, oder es ist eine Verbindung von dem Chlorür in einem grösseren aber bestimmten Verhältnisse mit dem Superchlorid, characterisirt durch einen Nase und Augen im hohen Grade inflammirenden Geruch, der vielmehr ein peinlicher Schmerz als ein Geruch genannt werden kann, und auf dem nach einiger Zeit ein bohrender Schmerz im kleinen Gehirn folgt. Das dabei weggehende Gas stimmt in Rücksicht auf seine physikalischen und chemischen Eigenschaften, so wie auch was seine Zusammensetzung anbetrifft, vollkommen mit Methylchlorür überein. Seine Bildung hängt mit der der arsenigen Säure zusammen. Eine Quantität Kakodylsäure wird so zersetzt, dass sich Arsenik mit deren Sauerstoff zu arseniger Säure

*) Möglich wäre es, dass sie, gleichwie die Verbindung der Borsäure mit Fluorwasserstoffsäure, $= \ddot{K}d + 3HCl$ wäre, besonders da sie nach der Auflösung in Wasser durch Verdunsten unverändert wieder erhalten wird.

vereinigt, während aus dem übrig bleibenden C^6H^{12} 2 Atome Methyl = $2C^2H^6$ entstehen, die mit 4 Atomen Chlor zusammentreten zu $2C^2H^6Cl$, und die Quantität, welche von Äs und von C^2H^6Cl erhalten werden, wird durch das Chlor bedingt, welches zur Bildung der oben angeführten Chlorverbindung mit erstickendem Geruch erforderlich ist.

Vermischt man eine Lösung von Kupferchlorid in Alkohol mit einer Lösung von Kakodylsäure in Alkohol, so schlägt sich ein gelbgrünes Pulver nieder, welches in der Luft unveränderlich ist, und sich in Salzsäure auflöst. Die Analyse desselben stimmte vollkommen mit der Formel $2\dot{C}u\ddot{K}d + 7CuCl$ überein.

Auf ähnliche Weise erhält man aus Quecksilberchlorid und Kakodylsäure ein Salz in seidglänzenden Schuppen, welches beim Umkrystallisiren in Nadeln anschiesst. Es ist schwerlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser und schmilzt, wenn man es erhitzt. Es besteht aus 1 Atom Kakodylsäure, 2 Atomen Quecksilber und 6 Atomen oder 3 Aequivalenten Chlor. Es ist entweder $Hg^2Cl^3 + \ddot{K}d$, oder, da kein Hg^2Cl^3 bekannt ist, = $(HgCl + \ddot{K}d) + (2HgCl + \ddot{K}d)$."

Analysen von Pflanzen und Theilen derselben.

Reinsch*) hat die Wurzel von Ononis spinosa analysirt; Buchner d. J.**) die Wurzel von Angelica Archangelica; Wigand***) die

*) Buchn. Rep. Z. R. XXVI, 12.
**) Das. S. 145.
***) Pharmac. Centralbl. 1842, S. 309.

fahrung und sichere specielle Kenntnisse von so vielfach verschiedener Art, in Anatomie, Physiologie, Pathologie und Chemie erfordert, welche wohl schwerlich eine Person allein besitzen kann. Der Anatom und Physiolog hat selten Zeit gehabt, sich specielle chemische Kenntnisse zu verschaffen; die Erwerbung der letzteren hat wiederum nicht gestattet, gründliche anatomische und rein physiologische Kenntnisse zu sammeln, und dadurch muss sich die Entwickelung dieser Wissenschaft verzögern. Für den Chemiker möchte es vielleicht ein leichtes scheinen, mit dem chemischen Theil der Thierphysiologie ins Klare zu kommen, aber so ist dem nicht. Ein chemischer Physiolog, der keine gründliche anatomische Kenntnisse besitzt, und welcher sich nur auf das stützt, was er für den Augenblick physikalisch oder chemisch wahrscheinlich findet *), würde stets fehlerhafte Erklärungen aufzustellen Gefahr laufen, aus Mangel an dazu erforderlichen richtigen anatomisch-physiologischen Kenntnissen, und ausserdem geben die eigentlichen Physiologen gegründete Veranlassung zu der Besorgniss, dass er sich vielleicht auch nicht besser von der Richtigkeit in

---

*) So haben wir in chemisch-physiologischen Arbeiten gesehen, dass das Herz sowohl eine Druckpumpe als auch eine Saugpumpe sei; dass der Harn von dem venösen Blute abgeschieden werde; dass das arterielle Blut, ehe es in die Lungen zurückkehrt, die Nieren, und das venöse die Leber passire, u. s. w. Dies beweist hinreichend, dass ein Schriftsteller nicht gehörig die Grundlage der Wissenschaft studirt hatte, worin er auftrat.

dem chemischen Theil der Erklärung versichert habe, wie in dem chemisch-physiologischen.«

Wenn Aussichten auf neues Licht anfangen aufzutauchen, so möchte das Streben nach baldiger höherer Einsicht gerne gründlichen und mühsamen Prüfungen mit ihrer Anwendung zuvorkommen. Man wartet nicht ab, bis die Frucht an dem Baume der Wissenschaft hinreichend reif geworden ist, um freiwillig abzufallen, sondern pflückt sie viel früher und wetteifert nach der falschen Ehre, den ersten Korb mit unreifer Frucht feil geboten zu haben. Dies ist das Bild von der chemischen Geschichte der heutigen Thierphysiologie.

Die Thierchemie ist inzwischen während des verflossenen Jahres mit vielen vortrefflichen Arbeiten bereichert worden.

Von F. Simon's *Handbuch der angewandten medicinischen Chemie*, deren ersten Theil ich im Jahresberichte 1842, S. 519, anzeigte, ist nun der zweite Theil in 2 Heften erschienen. Er enthält, gleichwie der erste Theil, eine grosse Menge von Resultaten aus des Verfassers eignen Arbeiten, welche vorher nicht in wissenschaftlichen Zeitschriften mitgetheilt worden waren. Aber es würde gar zu weitläufig werden, wenn ich über die neuen Zusätze, welche die Wissenschaft dadurch bekommen hat, hier Bericht erstatten wollte, und ich glaube mit so viel mehr Grund auf die Arbeit verweisen zu können, da sie sowohl für den Chemiker als auch für den Arzt von einer Wichtigkeit ist, dass keiner, der den Fortschritten der Zeit folgen will, das Buch entbehren kann. — Es enthält eine vollständige Sammlung der thier-

chemischen Erfahrungen bis zu der Zeit, wo es herausgegeben wurde.

Marchand hat die Herausgabe eines *Lehrbuchs der physiologischen Chemie* *) begonnen, welches sehr werthvoll zu werden verspricht. Es sind bereits 2 Hefte davon erschienen.

R. Wagner hat in Verbindung mit mehreren anderen Physiologen und Chemikern die Herausgabe eines *Handwörterbuchs der Physiologie mit Rücksicht auf physiologische Pathologie* **) angefangen, welches auch die chemischen Theile der Physiologie abhandelt, und worin mehrere neue Untersuchungen vorkommen.

Aber unter allen Werken dieser Art hat doch eine Arbeit von Liebig: *Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie* ***), die grösste Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Sie ist fast gleichzeitig in mehreren Sprachen herausgegeben und überall mit einem fast enthusiastischen Beifall aufgenommen worden. Die grossen und wohlverdienten Lobeserhebungen, welche sich dieser Naturforscher durch seine analytischen Untersuchungen in der organischen Chemie erworben hat, mussten auf diese Arbeit eine grössere Aufmerksamkeit lenken als auf die meisten anderen. Er hat seinen Gegenstand mit einer Lebendigkeit im Styl vorgetragen, die ausdrückt, dass er vollkommen von der Richtigkeit der Ansichten, die er ausspricht, überzeugt ist, was wohl kaum verfehlen kann, auf die meisten

*) Berlin 1842. Verlegt von Simion.

**) Braunschweig 1842. Verlag von Fr. Vieweg u. Sohn.

***) Bei demselben 1842.

Leser überzugehen, wenigstens auf die, welche nicht physiologische Studien vorher zu ihrer Hauptbeschäftigung gemacht haben *).

Die Arbeit zerfällt in drei Hauptabtheilungen, deren erste die Entstehung der thierischen Wärme und die Ernährung des thierischen Körpers **) abhandelt. Ich kann nur mit wenigen kurzen Zügen seine Ansichten darstellen, und vielleicht ist auch

---

*) Mein hoch verehrter Freund Liebig hat mir die ausgezeichnete Freundschaft erwiesen, diese Arbeit mir zu widmen. Möge es mir erlaubt sein, hier öffentlich dafür meinen aufrichtigen und herzlichen Dank zu bezeugen. Die Thierphysiologie ist seit meinen Universitäts-Jahren für mich ein Lieblingsstudium gewesen; meine ersten chemischen Arbeiten waren ihr fast ausschliesslich gewidmet und späterhin haben sich häufig dahin gehörige Untersuchungen meinen übrigen Arbeiten eingeflochten. Aber meine Ansichten weichen in einer grossen Anzahl von Fällen von den hier ausgesprochenen ab. Ich halte es unter anderen für einen unbestreitbaren Grundsatz, dass man in einer Wissenschaft das Zuverlässige genau von Probabilitäten scheiden müsse, und betrachte es also als unvereinbar mit den richtigen Grundsätzen für wissenschaftliche Darstellung, wenn ein Schriftsteller sich bemüht, bei dem Leser die Ueberzeugung zu bilden, dass die Wahrscheinlichkeiten zuverlässige Wahrheiten seien. Einige davon können allerdings durch hellere Beleuchtung allmälig dazu erhoben werden, aber die meisten fallen bei dem Scheine derselben. Ungleiche Ansichten zwischen zwei Freunden müssen niemals als Beweis einer verminderten Achtung und Ergebenheit oder Erkaltung der Freundschaft betrachtet werden. Es ist ein Unglück, wenn dies geschieht; aber die Interessen der Wissenschaft müssen niemals aus persönlichen Rücksichten bei Seite gesetzt werden.

**) Diese Abtheilung ist besonders publicirt worden in d. Annal. d. Ch. und Pharm. XLI, 189 u. 241.

dies überflüssig, da gewiss kein Freund der Wissenschaft versäumt, sie aus der Arbeit selbst zu erfahren.

Der Grundsatz, von dem er hier ausgeht, ist folgender: *Die Wechselwirkung zwischen den Bestandtheilen der Nahrungsstoffe und dem durch den Blutumlauf im Körper verbreiteten Sauerstoff ist die Ursache der thierischen Wärme.*

Die Wärme des thierischen Körpers ist nach ihm überall und unter allen Umständen eine Folge der Vereinigung von brennbaren Körpern mit Sauerstoff.

Der Kohlenstoff und Wasserstoff in den Nahrungsstoffen müssen, wenn sie sich im thierischen Körper mit Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser vereinigen, eben so viel Wärme entwickeln, als wenn sie direct in der Luft oder in Sauerstoffgas verbrannt werden.

Das Thier gleicht in dieser Hinsicht einem Ofen, in welchem die Hitze durch Brennholz unterhalten wird. Die Nahrungsstoffe oder wenigstens eine gewisse Klasse davon sind, gleichwie das während der Lebensprocesse Verbrauchte und untauglich Gewordene, Brennmaterialien, durch deren Verwandlung in Kohlensäure und Wasser die Temperatur des Körpers unterhalten wird. Was von dem Kohlenstoff unverbrannt bleibt, geht grösstentheils zur Bildung der Bestandtheile von der Galle über, und ein anderer Theil geht mit dem Stickstoff von dem verbrauchten stickstoffhaltigen Körpern durch den Harn als Harnstoff aus dem Körper weg. Die Temperatur des Körpers ist unveränderlich gleich, und hält sich das Thier in einer Atmosphäre von verschiedener Temperatur

auf, so dass ungleiche Wärmemengen von dem Körper abgeleitet werden, so erhält sich doch die Temperatur auf die Weise, dass das Thier in der Kälte stärkeren Hunger hat und mehr geniesst, und dass die Menge von dem durch das Athmen eindringenden Sauerstoff zunimmt, während die Temperatur in der Luft niedriger wird. Warme Bekleidung ersetzt in dieser Beziehung die Nahrungsstoffe.

Der Hungernde friert, weil im Innern hinreichendes Brennmaterial fehlt, und er magert ab, weil die zur Erhaltung der Temperatur erforderliche Verbrennung die Bestandtheile des Körpers vermindert, so dass das Athmen, wie nothwendig es auch für die Fortdauer des Lebens ist, doch am Ende das Leben eines Hungernden oder eines langwierigen chronischen Kranken aufheben kann, dadurch, dass es für das Leben nothwendige Bestandtheile des Körpers in grösserem Verhältnisse verzehrt, als sie ersetzt werden.

Die Verbrennung, wodurch die thierische Wärme hervorgeht, geschieht nicht in den Lungen, und die Wärmeentwickelung hat nicht in diesen ihren Sitz, sondern sie geschieht während des Blutumlaufs; durch sie werden Kohlensäure und Wasser gebildet, welche von dem Blute in die Lungen abdunsten, während Sauerstoff von dem Blute oder richtiger von den Blutkörperchen absorbirt wird, um bei fortgesetzter Wanderung die Bildung von Kohlensäure und Wasser auf Kosten der Stoffe, womit er in Berührung kommt, von Neuem zu veranlassen.

Die Nahrungsstoffe sind von zweierlei Art: stickstoffhaltige und stickstofffreie. Die ersteren

dienen zur Reproduction des während der Lebensprocesse Veränderten und darauf Verbrannten, um nachher auch ihrerseits Brennmaterial zu werden; die letzteren dienen nur als Brennmaterial. Lebt ein Thier von Bestandtheilen, die nicht diese letzteren enthalten, so werden aus den ersteren solche hervorgebracht, welche als Brennmaterial dienen, nämlich Fett. Auch von der Galle glaubt Liebig, dass sie bestimmt sei, um zum Blute zurückzugehen und da den Verbrennungsprocess zu erleiden. Liebig hat eine chemische Berechnung angestellt, wie das Fett aus Nahrungsstoffen gebildet wird (worauf ich wieder zurückkomme), und glaubt den hauptsächlichen Endzweck desselben darin zu erkennen, dass es als eine Niederlage von Brennmaterial zu betrachten sei.

Je höher der Standpunkt eines Verfassers ist, desto genauer verdienen seine Ansichten begründet und geprüft zu werden.

Ist es denn wirklich so entschieden, dass die Hauptquelle der thierischen Wärme in den im lebenden Körper vor sich gehenden chemischen Processen liegt, um sie als ein Axiom betrachten zu können? Dass durch sie Temperatur-Abwechselungen stattfinden müssen, ist allerdings unzweifelhaft, aber daraus folgt keineswegs, dass sie die Hauptquelle der unveränderlichen inneren Temperatur des Körpers sind. Der, welcher den Forschungen der Physiologen über die Phänomene der thierischen Wärme aufmerksam gefolgt ist, kann dieses Axiom keineswegs annehmen. Brodie's, Chossat's und mehrerer Anderer Untersuchungen haben Resultate herausgestellt, die damit unvereinbar sind, und die zei-

zeitiger Versuch. Es ist noch unmöglich zu wissen, welche von den versuchten Formeln völlig richtig sind; ein Fehler von 1 Aequivalent Wasserstoff kann oft die ganze Berechnung zu nichte machen. Man muss sehr sichere Data haben, von denen man ausgeht, ehe man mit der Hoffnung, sich nicht gar zu sehr zu verrechnen, einen solchen Versuch vornehmen kann. Liebig scheint zu vermuthen, dass der sichere Ausgangspunkt weniger erforderlich ist, und er beginnt daher seine Berechnungen mit einem Metamorphosenproduct des Bilins, nämlich Demarçay's Choleinsäure (einem Gemenge von Bilifellinsäure und Bilicholinsäure), welche er, gerade dem entgegen, was ich dargelegt habe, als den Hauptbestandtheil der Galle ausmachend annimmt, und welches nachher bei einer Menge von anderen Berechnungen eine bedeutende Rolle spielt. Er fügt hinzu, „dieser Ausdruck verliert an seiner Wahrheit nichts, wenn sich auch ergeben sollte, dass die Choleinsäure und Choloidinsäure, wie aus den Untersuchungen von Berzelius hervorzugehen scheint, Gemenge von mehreren verschiedenartigen Verbindungen sind, die relative Anzahl der Atome kann hierdurch in keiner Weise geändert werden."

Von diesen Berechnungen wird sich nach einigen Jahren gewiss keine mehr in der Wissenschaft erhalten.

Die dritte und letzte Abtheilung behandelt *die Bewegungserscheinungen im Thierorganismus*. Er kommt dann auf eine Theorie der Krankheit, sagt uns, was Fieber ist, und schliesst mit einer Theorie über das Athmen. In dieser verdient eine An-

sicht über die Function der Blutkörperchen dabei alle Aufmerksamkeit. Bekanntlich bestehen dieselben aus Globulin und Hämatin, und das letztere, welches Eisen enthält, ist roth. In welchem Zustande sich das Eisen darin befindet, wissen wir nicht. Setzt man aber zu einer Lösung der Blutkörperchen in reinem Wasser Schwefelkalium oder Schwefelammonium, so verändert sich deren rothbraune Farbe in die dunkelgrüne, welche Schwefeleisen besitzt, wenn es in Auflösungen zurückgehalten wird, wonach es wohl aussieht, als hätte das Hämatin Eisenoxyd enthalten, welches seinen Sauerstoff gegen Schwefel auswechselte, wodurch eine Verbindung des organischen Körpers im Hämatin mit Schwefeleisen entstände. Wenn nun das Hämatin die Verbindung eines organischen Körpers mit Eisenoxyd, ein gepaartes Eisenoxyd ist, so kann das Eisenoxyd in dieser Verbindung seine Eigenschaft behalten, zu Oxydul reducirt zu werden, und vielleicht auch mit Säuren in Verbindung treten, ohne dass es den Paarling verliert; es könnte dann während der Verwandlung des arteriellen Bluts in venöses zu Oxydul reducirt werden, in diesem Zustande Kohlensäure binden, und bei der Berührung mit der Luft in den Lungen wieder zu Oxyd werden und die Kohlensäure wieder abgeben.

Wenn dies, was bis jetzt nur eine blosse Hypothese ist, der aber keineswegs ihre Wahrscheinlichkeit mangelt, durch Versuche zu einer bewiesenen Wahrheit erhoben werden könnte, so würde es die schönste Perle der Arbeit ausmachen, und Liebig hätte dadurch ein unerwartet grosses Licht über die Lehre vom Athmen verbreitet.

Um die Priorität sich streitend stellt Dumas mit wenigen Abweichungen dieselben Lehren, wie Liebig auf. Ich führte im Jahresb. 1843, S. 221, seine Ansichten über die Entstehung der thierischen Wärme an, offenbar dieselben, welche jetzt Liebig aufstellt, und worin Dumas also scheinbar sein Vorgänger gewesen ist. Nachher hat er einen *Essai de statique chimique des êtres organisés* *) besonders herausgegeben. Die Hauptsätze darin sind folgende:

Die Pflanzen sind eine Art von reducirenden Apparaten, sie nähren sich von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, die sie aus Kohlensäuregas Wasser und Ammoniak nehmen; die Thiere dagegen sind Oxydationsapparate, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Ammonium zu Kohlensäure, Wasser und Ammoniumoxyd verbrennen.

Die Pflanzen nähren sich nur von unorganischen Körpern, aus denen sie ihre organischen Bestandtheile hervorbringen. Diese letzteren gehen bei der Verdauung in die thierischen Körper über, worin sie durch die Lebensprocesse zerstört werden, um wieder unorganische Verbindungen hervorzubringen. Die thierische Wärme scheint ganz und gar vom Athmen herzurühren; aber der chemische Process, durch welchen sie entwickelt wird, geschieht nicht in den Lungen, sondern in den Capillargefässen überall im Körper. Die Nahrungsstoffe theilen sich in nährende und in Brennmaterial, und das Fett im Thierkörper kann „du combustible emmagasiné" genannt werden.

---

*) Paris 1842. Chez Fortin et Masson.

Aber wir wollen von dem Blendwerk der Hypothesen zu Thatsachen übergehen.

Ich habe im Jahresber. 1842, S. 530, Andral's und Gavarret's Untersuchungen über das Blut von Menschen in verschiedenen Krankheiten angeführt. Sie haben nun in Verbindung mit Delafond*) das Blut von Hausthieren untersucht, nämlich vom Pferd, Ochsen, Schaf, Ziege, Schwein und Hund, in Rücksicht auf die relativen Mittelgehalte von Fibrin, Albumin, Blutkörperchen und Wasser, so wie auf die Grenzen, in welchen sie bei den verschiedenen Arten variiren, und zuletzt haben sie das Blut derselben in verschiedenen ihrer Krankheiten analysirt. Aber da diese wichtige Arbeit nicht direct der Thierchemie angehören kann, sondern eine Anwendung dieser auf Zoologie und zoologische Pathologie ist, so muss ich auf die Abhandlung darüber verweisen.

Dumas**) hat in Gesellschaft mit Cahours eine werthvolle Untersuchung vorgenommen, die viele Arbeit gekostet zu haben scheint. Sie betrifft die Zusammensetzung der albuminartigen Bestandtheile des Thier- und Pflanzenreichs. Er ist dadurch zu verschiedenen, von seinen Vorgängern, Mulder und Liebig, abweichenden Resultaten gekommen, die auf der Seite der letzteren eine Prüfung hervorrufen müssen, welche, es mögen die Resultate von Dumas und Cahours dabei bestehend bleiben oder nicht, doch dazu beitragen werden, unseren Kenntnissen von der Zusammensetzung dieser Körper, die für den

*) Ann. de Ch. et de Phys. V, 404.

**) Das. VI, 385.

rationellen Physiologen von einer unberechnenbaren Wichtigkeit ist, eine grössere Praecision zu ertheilen.

Fibrin. Ihre Versuche führen zu dem Resultat, was Julius Vogel schon vor ihnen aussprach (Jahresb. 1841, S. 549), dass das Fibrin mehr Stickstoff enthält als das Albumin. Sie haben das Fibrin aus dem Blute von mehreren Thieren analysirt mit Resultaten, die hier tabellarisch aufgestellt sind:

Fibrin von:

	Schaf	Kalbe	Ochsen	Pferde	Hunde	Denselben, gefüttert mit Fleisch	Denselben, gefüttert mit Brod	Menschen	Waizenmehl
Kohlenstoff	52,8	52,5	52,7	52,67	52,74	52,77	52,57	52,78	53,23
Wasserstoff	7,0	7,0	7,0	7,00	6,92	6,95	7,07	6,96	7,01
Stickstoff	16,5	16,5	16,6	16,63	16,72	16,51	16,55	16,78	16,41
Sauerstoff	23,7	24,0	23,7	23,70	23,62	23,77	23,81	23,48	23,35

Unter Sauerstoff ist hier gleichzeitig Schwefel und Phosphor, mit einem Wort der Verlust bei der Analyse begriffen.

Da der Unterschied im Stickstoffgehalt des Fibrins und Albumins nicht gross ist, so haben sie ihre Verbrennungen in so grossem Maasstabe ausgeführt, dass sie gewöhnlich 50 bis 60, und zuweilen 80 bis 100 Cub. Centimeter Stickgas zu messen gehabt haben.

Das Fibrin von diesen Thieren hat also eine gleiche Zusammensetzung. Das des Menschen und des Hundes scheint nicht stickstoffhaltiger zu sein, als das der übrigen. Man würde, sagen sie, sich eine dem Ansehen nach richtige Vorstellung von dem Fibrin machen, wenn man es

als eine Verbindung von Albumin mit ein wenig Ammoniak betrachtete, weil sich beim Kochen des Fibrins in einer Retorte mit Wasser das überdestillirte Wasser unzweifelhaft ammoniakhaltig ausweise, und das dann ungelöst Zurückbleibende, zufolge einer besonders damit angestellten Analyse, die Zusammensetzung des Albumins besitze.

Diese Ansicht ist jedoch nicht richtig, denn wenn man Fibrin in einer kalten Kalilauge, die ½ Procent Kali enthält, auflöst, die Lösung mit Essigsäure ausfällt, und den Niederschlag analysirt, so findet man seinen Stickstoffgehalt und seine übrige Zusammensetzung unverändert, was nicht der Fall sein würde, wenn das Fibrin wirklich Ammoniak enthalten hätte.

Das, was in dem angeführten Falle von dem siedendem Wasser aufgelöst wird, ist ein Product der Metamorphose, welches weder die Zusammensetzung des Fibrins noch des Albumins hat. Die Mittelzahl von 5 Analysen gab:

Kohlenstoff	47,91
Wasserstoff	6,87
Stickstoff	14,96
Sauerstoff	30,26

Eine andere Vorstellung wäre, dass das Fibrin eine Verbindung von Leim mit Protein enthielte, aber dazu würde eine ganz unwahrscheinlich grosse Quantität Leim erforderlich sein. Ausserdem hat das während des Kochens Aufgelöste weder die Zusammensetzung noch die Eigenschaften des Leims, wie schon aus älteren, damit angestellten Versuchen bekannt ist. Es wird durch

Albumin bereitet und analysirt. Die Analysen gaben:

	Aus Casein	Aus Albumin	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	54,36	54,38	48	54,44
Wasserstoff	7,10	7,14	74	6,99
Stickstoff	15,94	15,92	12	15,88
Sauerstoff	22,60	22,56	15	22,69.

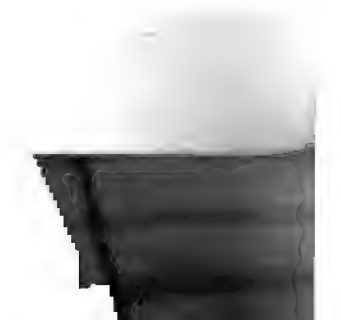
Sie haben kein Bedenken getragen, die Formel $C^{48}H^{74}N^{12}O^{15}$ zu geben, ungeachtet sie nicht mit den Verhältnissen übereinstimmt, in welchen sich das Protein nach Mulder's Versuchen mit Basen und Säuren vereinigt.

·llin. Unter dem Namen Vitellin verstehen sie den albuminartigen Körper, der aus Eigelb erhalten wird, wenn man es nach der Coagulirung in der Wärme zerreibt und durch Ausziehen mit Aether von dem gelben Oel befreit. Dieser farblose Körper, welcher alle Reactionen des Albumins gibt, vurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	51,60	48	51,8
Wasserstoff	7,22	80	7,1
Stickstoff	15,02	12	15,1
Sauerstoff	26,16	18	26,0,

·ch eine Verbindung von 1 Atom Pro- 3 Atomen Wasser ausgedrückt werden

·inen dem Umstande keine Aufmerk- ·enkt zu haben, dass das Eigelb eine ·rte Structur hat, und dass es also, ·mor vitreus im Auge, einen dritten · muss, allerdings in geringer diese organische Structur gibt, ·emengt erhalten wurde, was



sie Vitellin nennen und was nebst diesem verbrannt wurde.

Legumin.

Ich führte im letzten Jahresberichte S. 274, an, dass **Liebig** das Legumin als identisch mit Casein betrachte, und die Umstände, welche mich veranlassten, dies nicht als wohlbegründet anzusehen. **Dumas** und **Cahours** läugnen auch diese Identität. Unter dem Namen Legumin haben sie nicht allein den stickstoffhaltigen Bestandtheil aus Hülsenfrüchten, sondern auch den albuminartigen Bestandtheil aus Mandeln und den Kernen von Drupaceen zusammengefasst. Man zerstösst die Mandeln oder ähnliche Kerne zu einer Masse, giesst kaltes Wasser darauf und macerirt ein Paar Stunden lang, worauf man die Flüssigkeit filtrirt und das Legumin durch Essigsäure daraus niederschlägt. Der Niederschlag ist weiss, von perlmutterartigem und schillerndem Glanz; aber so wird er nur aus einer concentrirten Lösung erhalten, aus einer verdünnten ist er flockig. Er wird mit Alkohol oder Aether und Wasser ausgewaschen. Derselbe Körper wird auch aus Nüssen und gelbem Senf erhalten.

Legumin aus

	Erbsen	Linsen	Bohnen	Süssen Mandeln			Kernen von Pflaumen	Kernen von Aprikosen	Kernen von Nüssen	Senf
Kohlenstoff	50,53	50,46	50,69	50,90	50,93	50,80	50,93	50.72	50,73	50,83
Wasserstoff	6,91	6,65	6,81	6,72	6,70	6,71	6,65	6,65	6,95	6,72
Stickstoff	18,15	18,19	17,58	18,98	18,77	18,80	18,78	18,78	18,76	18,58
Sauerstoff	24,41	24,70	24,92	23,41	23,60	23,69	23,85	23,85	23,86	23,87

Das Legumin besitzt folgende Charactere: Es ist in kaltem Wasser löslich und coagulirt aus dieser Lösung im Sieden wie Albumin, von dem

es durch Essigsäure und Phosphorsäure gefällt wird, die nicht das Albumin niederschlagen, worin sich also eine leichte Scheidungsmethode derselben herausstellt, wenn sie zusammen vorkommen. Der Niederschlag mit diesen Säuren in concentrirten Lösungen ist immer perlmutterglänzend und schillernd. Er ist unlöslich in siedendem Wasser, in siedendem schwachen Alkohol und in Aether. In concentrirter Essigsäure schwillt er auf, wird durchsichtig und löst sich dann in Wasser auf. Beim Verdunsten dieser Lösung bleibt eine gummiähnliche Masse zurück, die sich in Wasser wieder auflöst, und welche ihre frühere procentische Zusammensetzung unverändert behält. Wird Legumin mit Essigsäure niedergeschlagen, so löst es sich leicht wieder auf, wenn ein Ueberschuss von der Säure hinzukommt, aber ohne vorher aufzuquellen oder durchsichtig zu werden. Hierbei unterscheidet es sich von Casein darin, dass es sich leicht in einem Ueberschuss von Essigsäure auflöst. Er wird durch Ammoniak niedergeschlagen und durch eine grössere Menge davon wieder aufgelöst.

Es wird durch verdünnte Salzsäure niedergeschlagen, aber concentrirte Salzsäure löst es auf und ertheilt der Lösung dieselbe Farbe, wie dem Albumin. Verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure fällen es, und im concentrirten Zustande lösen sie es auf, wobei es aber verändert wird.

Kaustische Alkalien und alkalische Erden lösen es auf und zersetzen es im Sieden mit Entwicklung von Ammoniak, wobei lösliche Salze

mit der Base gebildet werden. Die sich dabei bildende Säure soll in Zukunft untersucht werden.

Eine concentrirte Lösung von Legumin in kaltem Wasser wird auch durch Lab coagulirt. Nach 24 Stunden hat es sich in Gestalt einer gummiähnlichen Masse abgesetzt, worauf Essigsäure in der darüber stehenden Lösung keinen Niederschlag mehr bewirkt. Die gummiähnliche Masse wurde eingetrocknet und analysirt. Ihre Zusammensetzung war vollkommen unverändert. Sie ist von Käse sehr verschieden.

Sie stellen als präliminäre Formel $C^{48}H^{74}N^{15}O^{17}$ auf, welche dem Resultat der Analyse entspricht; aber sie fügen hinzu, dass sie nicht als definitiv angesehen werden müsse. — Diese Versuche über die chemischen Verhältnisse sind mit dem Legumin aus süssen Mandeln ausgeführt worden.

Diese wichtige Arbeit wird fortgesetzt werden.

Bouchardat*) hat Versuche über das Fibrin bekannt gemacht, nach denen es Leim enthalten soll. In diesen Versuchen liegt ein grosser Fehler, der darin besteht, dass er, als er das Fibrin studiren wollte, eine Crusta inflammatoria anwandte, die ein Krankheitsproduct ist. Was er davon erfuhr, gibt er als das Fibrin betreffend an. Er kochte sie mit Wasser, worin sie sich theilweise auflöste. Durch Kochen von 1 Th. davon mit 4 Th. Wasser bis nur noch 2 Th. davon übrig waren, wurde nach dem Erkalten ein dickes Liquidum oder selbst eine consistente Gelée erhalten, die in der Wärme schmolz und welche sich gegen Reagentien wie Leim verhielt. Er

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 120.

sah daher das, was er in die Auflösung bekom-
men hatte, für Leim an, und er schliesst daraus, dass im Blute Leim enthalten sei, und dass der Leim als solcher im lebenden Körper vorkomme. Ohne die Versuche bestreiten zu wollen, dass die Crusta inflammatoria in Folge einer kränklichen Beschaffenheit innerhalb des Körpers, in dessen Blute sie sich gebildet hat, als Bestandtheil eine Portion von dem Stoff derjenigen Gewebe, welche durch Kochen Leim geben, enthalte, muss ich jedoch hinzufügen, dass ich schon vor 35 Jahren gezeigt habe, dass Wasser beim Kochen mit Fibrin einen Theil davon auflöst, dass das hierdurch Aufgelöste kein Leim ist, dass es nebst Leim in der Fleischbrühe enthalten ist, und dass es den wesentlichen Unterschied zwischen dieser und einer Auflösung von Knochengelée ausmacht. **Mulder** glaubte nachher, dass das Aufgelöste dieselbe Natur wie Leim habe, wenn dieser so lange gekocht worden ist, dass er nicht mehr erstarrt, und die eben angeführten Untersuchungen von **Dumas** und **Cahours** bestätigen ebenfalls, dass aus Fibrin kein Leim erhalten wird. Er behandelte die Crusta inflammatoria mit Wasser, welches $\frac{1}{2}$ Tausendtheil Salzsäure enthielt, und bildete auf diese Weise in Wasser lösliches, salzsaures Fibrin, nach dessen Ausziehung ein Körper zurückblieb, welchen die Säure nicht lösen wollte, und welchen er mit der Grundmasse der Epidermis vergleicht. Er gibt sogleich neue Namen, nennt das in der Säure gelöste *Albuminose* und das in derselben ungelöste *Epidermose*.

Trioxyprotein.

Eine für die chemische Thierphysiologie höchst wichtige, privatim gemachte Mittheilung von

Mulder *) setzt mich in den Stand, den **Bouchardat**'schen Versuchen eine Erklärung zu geben.

„Ich habe, sagt er, „eine wichtige Angabe mitzutheilen, welche die Körper betrifft, welche siedendes Wasser aus Fibrin und Albumin auszieht. Wenn man chlorigsaures Protein **), welches $= C^{40}H^{62}N^{10}O^{12} + \ddot{C}l$ ist, durch kaustisches Ammoniak zersetzt, so erhält man Chlorammonium, der Sauerstoff der chlorigen Säure vereinigt sich mit dem Protein, und ausserdem tritt an die Stelle des Atoms von chloriger Säure 1 Atom Wasser, so dass die neue Verbindung sich durch die Formel $C^{40}H^{62}N^{10}O^{15} + \dot{H}$ ausdrücken lässt. Derselbe Körper wird erhalten, wenn man Fibrin oder Albumin beim freien Zutritt der Luft mit Wasser kocht. Wird die Lösung eingetrocknet und der Rückstand mit Alkohol behandelt, so ist das Ungelöste der in Frage stehende Körper. Der Kohlenstoff in der Analyse, welche **Dumas** mitgetheilt hat, ist um 3 Procent unrichtig für diesen Körper. Der Alkohol löst Zersetzungsproducte von dem oxydirten Protein auf, die ich noch nicht habe untersuchen können."

„Ich nenne ihn *Trioxyprotein*, welchen Namen ich aus dem Grunde gewählt habe, weil er ganz einfach das Verhältniss seiner Zusammensetzung zu der des Proteins ausdrückt, nicht deshalb, dass ich ihn als ein Oxyd vom Protein ansehe, was gewiss eine complexe Zusammensetzung hat, so dass die Sauerstoffzunahme einen von

*) Vom 20. Decbr. 1842.

**) Jahresb. 1840. S. 734.

den organischen Oxyden, welche darin enthalten sind, angehört, welches sich aber nicht durch die höhere Oxydation aus der ersten Verbindung abscheidet."

„Das Trioxyprotein kommt im Blute, vorzüglich in dem arteriellen, aufgelöst vor. Es wird in den Lungen gebildet und vorzugsweise aus Fibrin. Es kann also nicht bloss das Hämatin sein, welches während des Athmens Sauerstoff aufnimmt, und das, was dieses aufnimmt, dürfte auch zum Theil dem proteinartigen Bestandtheil der Blutkörper angehören. Hieraus folgt also, dass in den Lungen eine wirkliche Oxydation vor sich geht. Das im Blute umlaufende Oxyprotein hat wahrscheinlich einen wesentlichen Antheil an den Secretionen."

„Es ist in der Crusta inflammatoria in grosser Menge enthalten, so dass man nicht bezweifeln kann, dass es während eines inflammatorischen Zustandes in grösserer Menge gebildet werde, als bei völliger Gesundheit."

„Ich bin zu dieser Beobachtung durch Jos. Scherer's Entdeckung geführt worden, dass das Fibrin mehr Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, als es als Kohlensäure wieder von sich gibt. (Ann. d. Ch. und Pharm. XL, S. 13)*). Der Sauerstoff vereinigt sich unter mehreren ungleichen Verhältnissen mit den proteinartigen Körpern zu Trioxyprotein."

„Aber es gibt einen Zwischengrad zwischen Protein und Trioxyprotein, welcher 14 Atome Sauerstoff enthält, und welchen ich *Bioxyprotein*

*) Jahresb. 1843, S. 537.

nenne = $C^{40} H^{62} N^{10} O^{14}$. Dasselbe bildet sich durch anhaltendes Kochen aus Fibrin, wobei es das Ungelöste ausmacht. Es ist wahrscheinlich, dass das, was Bouchardat Epidermose nennt, davon ausgemacht wird. Es ist in jedem Fibrin enthalten, welches lange Zeit der Luft ausgesetzt gewesen ist; das Fibrin nimmt Sauerstoff auf und verwandelt sich in dasselbe, wenn man es in sehr verdünnter Salzsäure auflöst und dann durch Ammoniak wieder daraus niederschlägt; dies ist die Erklärung von Bouchardat's Albuminose. Beim Kochen des Fibrins und bei der Bildung des Trioxyproteins beginnt die Verwandlung des Fibrins mit der Bildung von Bioxyprotein. Aber es entsteht, sonderbar genug, nicht beim Kochen des Albumins mit Wasser, indem dies nur Trioxyprotein gibt."

„Hieraus zeigt es sich, dass meine frühere Meinung über die Natur des Körpers, welchen siedendes Wasser von Fibrin auflöst, dass er nämlich derselbe Körper sei, welcher bei so lange fortgesetztem Kochen des Leims, bis er das Vermögen zu gelatiniren verloren hat, gebildet wird, nicht richtig gewesen ist, und dass Ihre Bemerkungen dagegen (Lehrb. X, 52) gegründet waren."

„Die Anwendung, welche von diesen Beobachtungen gemacht werden kann, lässt sich gegenwärtig noch nicht berechnen. Es scheint, als ob sie von hohem Werth für die Lehre vom Athmen, von der Ernährung, von dem inflammatorischen Zustande u. s. w. werden können, da sie wohl bestätigt sind. Es ist innerhalb des lebenden Körper immer das Fibrin, welches die höhere Oxydation erleidet."

„Es bleibt noch zu erforschen übrig, ob dies höheren Oxyde auch im Pflanzenreiche vorkommen; dies ist sehr wahrscheinlich der Fall."

Mulder hat in einem anderen Schreiben angezeigt, dass er in Bezug auf die Revisionen welche mit seinen Analysen, sowohl des Proteins und der Proteinarten als auch des Leims und Chondrins, unter der Leitung von Liebig und Dumas sowohl von deutschen als von französischen Chemikern ausgeführt worden sind, seine Analysen dieser Körper sowohl in unverbundenem als auch in mit unorganischen Oxyden verbundenem Zustande theils selbst wiederholt, theils unter seiner Leitung von jüngeren Chemikern habe wiederholen lassen, und dass er dadurch keine Veranlassung gefunden habe, die Formeln zu verändern, durch welche er deren Zusammensetzung dargestellt hat.

Mulder hatte durch ältere Versuche die Zusammensetzung des Trioxyproteins bestimmt und gefunden, dass es das Vermögen besitzt, sich mit Basen zu vereinigen. Die Analyse gab dafür die Formel $C^{40}H^{62}N^{10}O^{15} + \dot{H}$, und für seine Verbindung mit Kupferoxyd $= (\dot{C}u + C^{40}H^{62}N^{10}O^{15} + (\dot{H} + C^{40}H^{62}N^{10}O^{15})$. Schröder*) hat unter der Leitung von Mulder Verbindungen mit Silberoxyd und mit Bleioxyd hervorzubringen gesucht, um zu erkennen, ob nicht eine vollständigere Sättigung, wie im Kupfersalze, erhalten werden könnte. Aber die hervorgebrachten Verbindungen waren nach derselben Formel wie das Kupfersalz zusammengesetzt.

*) Scheik. Onderzoekn. 3te Stuck, 259.

Darauf untersuchte er, ob es nicht gelingen werde, das Protein mit noch mehr Sauerstoff zu vereinigen. Er löste das Trioxyprotein in kaustischem Kali auf und schlug es daraus durch einen Strom von Chlorgas wieder nieder. Der Niederschlag hatte im Aeusseren alle Aehnlichkeit mit chlorigsaurem Protein und wurde bei der Analyse aus 3 Atomen Trioxyprotein, 2 Atomen chloriger Säure und 3 Atomen Wasser zusammengesetzt gefunden $= 3\,(C^{40}H^{62}N^{10}O^{15} + \dot{H}) + 2\ddot{\bar{Cl}}$; er lieferte durch Zersetzung mit Ammoniak nur Trioxyprotein, welches also der höchste Oxydationsgrad zu sein scheint. Zu den Umständen, welche vorzügsweise für die grössere Richtigkeit von Mulders Formeln, als die von Liebig und Dumas sprechen, gehört die Zusammensetzung der Proteinschwefelsäure und der proteinschwefelsauren Salze (Jahresb. 1840, S. 646). Der Paarling in dieser Säure hat die Zusammensetzung des Proteins nach Mulder's Formel, d. h. 1 Atom wasserhaltige Schwefelsäure oder 1 Atom schwefelsaures Salz ist darin mit einer Quantität Protein verbunden, die 40 Atome Kohlenstoff enthält, nicht 48 Atome, wie Liebig und Dumas annehmen. Sind Mulder's Versuche mit dieser gepaarten Säure richtig, was wohl vermuthet werden muss, da sie so oft wiederholt worden sind, so sind sie für seine Formel entscheidend. Unsere neuen Physiologen nehmen inzwischen keine Kenntniss von dieser Säure; sie ist für sie als gar nicht da, oder als wäre ihre Zusammensetzung niemals untersucht worden. Es ist nichts leichter als eine Probabilitäts-Physiologie zu machen, wenn man das, was

wider die Speculationen streitet, an die Seite setzt.

Mulder*) hat bei der Fortsetzung seiner Versuche gefunden, dass wenn man das Protein lange Zeit (20 Tage) in concentrirter Schwefelsäure liegen lässt, eine Proteinschwefelsäure entsteht, in welcher ein Theil der Schwefelsäure das Vermögen verloren zu haben scheint, Basen zu sättigen. Wird die Masse mit Wasser verdünnt, die ungelöste Proteinschwefelsäure gewaschen, bis das durchgehende Wasser keine Spur Schwefelsäure mehr enthält, darauf in kaustischem Ammoniak aufgelöst, die Lösung verdunstet, bis sich der Ueberschuss von Ammoniak daraus völlig verflüchtigt hat, das proteinschwefelsaure Ammoniumoxyd verdünnt und mit einem Silbersalz oder Bleisalz gefällt, so ist der Niederschlag, welcher erhalten wird, obschon unlöslich in der Mutterlauge, in reinem Wasser auflöslich, was nicht der Fall ist mit den vorher bekannt gewesenen Proteinsulfaten. In diesen löslicheren Salzen ist zwar das Verhältniss zwischen Schwefelsäure und Protein vollkommen dasselbe, wie in den unlöslichen, aber sie bestehen aus 2 Atomen Basis und 3 Atomen Proteinschwefelsäure, oder aus 2 Atomen neutralem proteinschwefelsauren Salz und 1 Atom Proteinschwefelsäure.

Löslichkeit des Albumins und Fibrins in Wasser von hoher Temperatur.

Die Löslichkeit des coagulirten Albumins in Wasser von + 200° in Papin's Digestor ist durch L. Gmelin's Versuche lange Zeit bekannt gewesen. Wöhler**) hat gezeigt, dass die Tem-

*) Scheik. Onderzoekn. Nr. 1, 63.

**) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI, 238.

peratur dazu nicht so hoch zu sein braucht. Derselbe schloss coagulirtes Eiweiss, Fibrin aus Blut und Fleisch mit Wasser in ein starkes Glasrohr ein, welches zugeblasen und 2 bis 3 Stunden lang in einem Oelbad einer Temperatur von + 150° gesetzt wurde. Sie lösten sich auf ohne den brenzlichen Character anzunehmen, welcher bei + 200° entsteht, in welcher Temperatur übrigens die Lösung viel schneller vor sich geht.

Nach einigen angestellten Versuchen schien die Lösung diese Körper unverändert zu enthalten, und sie schienen nur ihre Eigenschaft zu coaguliren verloren zu haben. Die Lösung wurde durch Säuren gefällt, und der Niederschlag mit Essigsäure war leicht löslich in einem Ueberschuss der Säure. Salpetersäure fällte die Lösung, auch wenn sie sehr verdünnt worden war.

Es schien hier offenbar zu sein, dass sich nicht Trioxyprotein gebildet haben konnte, und dass also die Löslichkeit hier eine Veränderung von derselben Art voraussetzt, wie wenn z. B. das Knorpelgewebe durch Kochen mit Wasser in Leim verwandelt wird.

Albumin mit Metalloxyden.

Lassaigne*) hat einige Untersuchungen über die Auflösungen der Kupferoxyd- und Eisenoxyd-Albuminate in kaustischem Kali mitgetheilt. Sie enthalten nichts, was nicht vorher bekannt gewesen wäre, ausser die Bemerkung, dass die Lösung von dem Kupferoxyd-Albuminat durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird, sondern dass das Schwefelkupfer auf ähnliche Weise wie das Oxyd in einer löslichen Verbindung mit dem Kali und

*) Journ. de Ch. med. VIII, 258, 261.

Albumin bleibt. Die Farbe der Lösung ist gelbbraun. Die eigentliche Natur der Verbindung war nicht Gegenstand der Untersuchung.

Bildung der Kohlensäure in den Lungen und auf der Haut von lebenden Menschen.

Liebig hat in der oben angeführten Arbeit über Thierphysiologie angegeben, dass ein gesunder Mensch von mittelmässiger Stärke durch die Haut und Lungen täglich 27,8 Loth Kohlenstoff in Gestalt von Kohlensäure oder als Brennmaterial zur Unterhaltung der Körperwärme verliere. — Dies ist eine erstaunlich grosse Menge. Sie ist jedoch nicht aus einer directen Bestimmung der Quantität von gebildeter Kohlensäure abgeleitet, sondern indirect auf die Weise gefunden worden, dass die Nahrungsstoffe, die in Rücksicht auf ihren Kohlenstoffgehalt als bekannt angesehen worden sind, gewogen wurden. Dasselbe geschah mit dem Abgange durch den Harn und die Faeces, deren Kohlenstoff ebenfalls bekannt war oder als bekannt angesehen wurde. Was die Nahrungsmittel an Kohlenstoff mehr, wie diese enthielten, wurde als durch Verbrennung zu Kohlensäure weggegangen berechnet.

Dieses Quantum überschreitet bedeutend das, was aus directen Versuchen aller anderen Forscher hergeleitet werden kann.

Bei der Versammlung der skandinavischen Naturforscher in Stockholm im verwichenen Sommer trug Scharling die Resultate von directen Versuchen vor, welche er in dieser Beziehung angestellt hatte, durch das etwa eine Stunde lang dauernde Einschliessen eines Menschen in eine bequeme Vorrichtung eines luftdichten Raumes, während durch dieses ein Strom von Luft geleitet wurde. Die Luft wurde vor ihrem Eintritt dadurch

von ihrem Gehalt an Kohlensäuregas befreit, dass sie durch eine Art grosses Liebig'sches Kalirohr geleitet wurde, und bei ihrem Austritt wurde daraus das Wasser mit concentrirter Schwefelsäure weggenommen, und darauf wurde die Kohlensäure daraus in gewogenem Kalihydrat aufgefangen, so dass ihre Gewichtsmenge nachher bestimmt werden konnte. Auch wurde der Kohlensäuregasgehalt in dem Zimmer beim Beginn und bei der Beendigung des Versuchs bestimmt. Es wurden mehr als 60 Versuche mit 6 verschiedenen Individuen von verschiedenem Alter und Geschlecht angestellt.

Die Hauptresultate dieser Versuche können in Folgendem zusammengefasst werden:

Personen			Gewicht in Pfunden	Kohlenstoffverlust auf 24 Stunden.
	Alter	Geschlecht		
Nr. 1	= 35 Jahr	Mann	131	14 Loth 171 Gran
2	16 —	—	115½	15 — 1 —
3	28 —	—	164	16 — 17 —
4	9 —	—	44	8 — 222 —
5	19 —	Frau	111½	11 — 29 —
6	10 —	—	46	5 — 92 —

Die Versuche weisen aus, dass ein und dieselbe Person während den 24 Stunden nicht gleich viel Kohlensäure ausathmet; gleich nach einer eingenommenen Mahlzeit ist die Kohlensäurebildung stärker, was auch nach einer Bewegung stattfindet. Während des Schlafs ist sie schwächer und sie verhält sich nach einer Mittelzahl von den Versuchen zu der Entwickelung in wachendem Zustande = 4 : 5.

Sie richtet sich auch nicht nach dem Gewicht des Körpers auf die Weise, dass sie damit pro-

portional wäre, denn wenn man diese Versuche so berechnet, dass die Kohlensäuregas-Entwickelung von Nr. 3, welche die schwerste Person war, = 1, 0 genommen wird, so fällt die dem Gewicht des Körpers proportionale Vergleichung auf folgende Weise aus:

Nr. 3	=	1,0
5	=	1,02
1	=	1,146
2	=	1,33
6	=	1,86
4	=	2,07

Ich wünsche auf die Abweichung des Resultats dieser Versuche von Liebigs Angabe aufmerksam zu machen, zum Zeichen, wohin jede Probabilitäts-Physiologie führen kann.

Freie Säure in der Mundhöhle.

Ernest Boudet*) hat die Bemerkung gemacht, dass, wiewohl der Speichel und der Schleim aus den Drüsen auf der Innenseite der Mundhöhle wirklich alkalisch sind, der Schleim auf dem Zahnfleische um die Zähne herum sauer ist. Dies wird nicht an der unteren Reihe des Zahnfleisches bemerkt, indem da der alkalische Speichel die freie Säure sättigt; aber wohl an der oberen Zahnreihe, und es soll nach seinen Versuchen an den Vorderzähnen am bemerkbarsten sein. Er leitet diese freie Säure von den Schleimdrüsen am Ausgange der Zähne aus der Alveole her. — Dies muss nicht bei allen gleich sein, und bei denen, wo es stattfindet die Folge der Einwirkung der Luft auf bereits secernirten Schleim sein.

*) Journ. de Ch. et de Pharm. I, 394.

Pepsin angestellt. Er bereitete es auf folgende Weise: Frische Schweinemagen wurden zerschnitten, abgespült und dann mit destillirtem Wasser ausgelaugt, indem dieses nach 24 Stunden gewechselt wurde. Alle 24 Stunden wurde frisches Wasser genommen und die Maceration so lange fortgesetzt, bis sich Fäulniss einzustellen anfing. Das abgegossene und filtrirte Wasser wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag gewaschen und in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Der Niederschlag enthält eine Verbindung von Bleioxyd mit Pepsin und mit Albumin; von dem Wasser wird die erstere aufgelöst, während die letztere mit dem Schwefelblei ungelöst zurückbleibt. Die Lösung enthält ausser dem Pepsin ein wenig Essigsäure, in Folge welcher sie sauer reagirt. Man verdunstet sie in mässiger Wärme bis zur Syrupdicke, verdünnt mit einer hinreichenden Menge von wasserfreiem Alkohol, wodurch sich das Pepsin nach einer Weile in Gestalt einer reichlichen, weissen, flockigen Masse abscheidet, die mit Alkohol abgewaschen wird. Der Niederschlag enthält jedoch noch freie Säure, die man nicht daraus entfernen kann, auch wenn man es von Neuem in Wasser löst und die Lösung durch Alkohol niederschlägt, wiewohl es dabei jedes Mal ein wenig verliert. Wird es aber völlig ausgetrocknet und einige Stunden lang in der Wärme des Wasserbades erhalten, so dunstet davon die Essigsäure ab und es bleibt als weisses, vollkommen neutrales Pul-

---

*) Journ. de Ch. et de Pharm. II, 273.

ver zurück, welches seine Löslichkeit in Wasser und die characteristische Eigenschaft behalten hat, mit verdünnter Salzsäure zur Auflösung von Nahrungsstoffen beizutragen.

Das so bereitete Pepsin hat eine weisse ins Gelbe sich ziehende Farbe. Seine Auflösung in Wasser hat einen eigenthümlichen Geruch und einen unangenehmen Geschmack. Drei mit einander übereinstimmende Analysen gaben nach einer Mittelzahl (C = 75,12):

Kohlenstoff	56,723
Wasserstoff	5,666
Stickstoff	21,088
Sauerstoff	16,523

Ein Versuch, das Pepsin aus dem Magen von zwei in einem Krankenhause eines natürlichen Todes gestorbenen Personen auszuziehen, gab kein Pepsin, und aus dem Magen eines Schafs wurden nur 2,7 Gran davon erhalten.

Vogel stellte mit dem so gereinigten Pepsin einige Verdauungsversuche an, wobei es sich mit seiner völligen Kraft zeigte. Bei einem von diesen Versuchen bereitete er einen künstlichen Magensaft aus 2 Gran Pepsin, die er in einer sehr verdünnten Salzsäure auflöste, und darin löste er Fleisch auf, von dem eine Portion nach der andern hineingelegt wurde, sobald die vorhergehende aufgelöst war, bis die letzte dem grössten Theil nach ungelöst blieb. Dann verdünnte er die Flüssigkeit mit Wasser und fällte sie mit essigsaurem Bleioxyd. Der Niederschlag wurde gewaschen, in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Lösung verdunstet und dann das Pepsin daraus auf die angeführte Weise durch

Alkohol ausgefällt, wodurch 1,98 Gran Pepsin wieder erhalten wurden, welches auf ähnliche Weise angewandt, sein Vermögen behalten hatte, mit Salzsäure Fleisch aufzulösen, woraus er den Schluss zieht, dass das Pepsin nicht durch den Verdauungs-Prozess zerstört wird.

Versuche über die Verdauung.

Bouchardat*) und Sandras haben Versuche über die Verdauung angestellt, theils an lebenden Thieren und theils durch künstliche Auflösung. Ihre Versuche scheinen mit Sorgfalt ausgeführt worden zu sein. Die positiven Resultate, zu denen sie gekommen sind, bestätigen das, was wir vorher gewusst haben, was ihnen aber nicht bekannt gewesen zu sein scheint. So z. B. scheinen sie nicht das Pepsin gekannt zu haben, und sie verwundern sich darüber, dass verdünnte Salzsäure allein nicht alles das ausrichtet, was im lebenden Magen vorgeht. Ueber ihre probabilitäts-physiologischen Schlüsse halte ich zu berichten für überflüssig.

Fleisch.

Schlossberger**) hat das Fleisch von mehreren Thierarten untersucht. Alle Arten davon enthalten Fibrin, Zellgewebe, uncoagulirtes Albumin, extractähnliche Stoffe, von denen ein Theil in Alkohol und in Wasser und ein anderer Theil nur in Wasser löslich ist, und welche durch freie Milchsäure sauer sind, nebst Salzen. Ausser dem Albumin kommen auch Blutkörperchen in variirender Menge vor, die in den Flüssigkeiten des Fleisches aufgelöst sind und welche mit dem Albumin coagulirt werden. Dies ist bei jüngeren

*) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 465.

**) Pharm. Centralbl. 1842, S. 41.

Thieren weniger gefärbt. Die Flüssigkeit aus dem Fleisch von Fischen und Krebsen wird früher coagulirt und lässt nach dem Verbrennen eine Asche zurück, welche Schwefel, Phosphor und Eisen enthält. Die Blutkörperchen fehlen in dem Fleisch der Fische und Krebse, aber in dem der letzteren ist eine Art Pigment enthalten, welches sich den Fetten oder Harzen nähert. Mit dem Alter wird die Wasserquantität in dem Fleisch geringer, und in demselben Verhältnisse nehmen Fibrin und Blutkörperchen zu. Das Fibrin erkennt er bei den verschiedenen Thierarten für identisch.

Folgende tabellarische Uebersicht zeigt die Einzelheiten der analysischen Resultate:

	Ochse	Kalb	Kalb	Schwein	Hirsch	Taube	Küchlein	Karpfen	Forelle
Fibrin, Zellgewebe, u. s. w.	17,5	15,0	16,2	16,8	18,0	17,0	16,5	12,0	11,1
Uncoagul. Albumin, Cruor	2,2	3,2	2,6	2,4	2,3	4,5	3,0	5,2	4,4
Alkoholextract mit Salzen	1,5	1,1	1,4	1,7	} 2,4	1,0	1,4	1,0	1,6
Wasserextract mit Salzen	1,3	1,0	1,6	0,8		1,5	1,2	1,7	0,2
Knochenerde mit Thierstoffen	—	0,1	—	—	0,4	—	0,6	—	2,2
Wasser und Verlust . .	77,5	79,7	78,3	78,3	76,9	76,0	77,3	80,1	80,5

Das, was hier für die Forelle als Wasserextract angeführt worden ist, ist ein nach der Verdunstung in Wasser unlöslicher Körper, und dagegen umfasst das für die Knochenerde angegebene Gewicht zugleich Wasserextract.

Fett.

Ueber die Fettbildung im thierischen Körper, besonders in dem der grasfressenden Thiere, insofern die fleischfressenden das Fett anderer Thiere

*) Annal. de Ch. u. Pharm. XLI, 273, und in dem oben angeführten thierchemischen Werke.

verzehren, hat Liebig folgende chemische Ansicht aufgestellt, die ich in der grössten Kürze darstellen will.

Die stickstofffreien Nahrungsstoffe, Milchzucker, Zuckerarten, Stärke und Gummi, können in der thierischen Oeconomie nicht zur Bildung ihrer stickstoffhaltigen Bestandtheile angewandt werden, sie müssen also zu den stickstofffreien verwandt werden, d. h. zu Fett. Ihre Zusammensetzung ist von der Art, dass wenn man $\frac{9}{10}$ Sauerstoff und $\frac{1}{12}$ Kohlenstoff davon abzieht, so bleibt Fett übrig. Z. B. ist der einfachste Ausdruck für die Zusammensetzung des Fetts $= C^{11}H^{20}O$. Die Stärke ist $= C^{12}H^{20}O^{10}$. Vereinigt sich 1 Atom Kohlenstoff mit 2 Atomen Sauerstoff zu Kohlensäure, und werden 7 Atome Sauerstoff von anderen Verbindungen aufgenommen, so bleibt davon $C^{11}H^{20}O$, d. h. Fett übrig. Diese 7 Atome Sauerstoff werden im thierischen Körper wirklich davon weggenommen zur Bildung von Kohlensäure, und dabei entsteht dieselbe Menge von Wärme, wie wenn der Sauerstoff, der hier aus der Stärke (oder aus den anderen damit isomerischen Körpern) genommen wird, während des Athmens aufgenommen wäre. Und dieses durch einen Reductionsprocess entstandene Fett hat dennoch so grosses Vereinigungsstreben zum Sauerstoff auf nassem Wege und bei der Temperatur des Körpers, dass es von Neuem wieder zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird und Wärme hervorbringt.

Gerade dies ist es, was ich *Probabilitäts-Physiologie* nenne; aber ich erlaube mir zugleich die Frage: enthält es in der That eine Probabilität? Was

soll aus dieser schönen, erhabenen Wissenschaft werden, in welcher jeder sichere Schritt scharfsinnig angelegte, weit ausgedehnte und mannigfach abgeänderte Untersuchungen erfordert, wenn man sie auf so leichten Rechen-Resultaten aufzubauen sucht?

Dumas, welcher mit Liebig um den Vorrang in dieser Art Physiologie wetteifert mit einer ungewöhnlichen Aehnlichkeit in den Ansichten und mit gesuchter Gleichzeitigkeit unter fortwährenden Versicherungen, dass er in seinen öffentlichen Vorlesungen viel früher, als Liebig's Arbeit gedruckt worden sei, dieselben Ideen aufgestellt habe, was er mit einer Beharrlichkeit wiederholt, über deren Ursache man sich nicht leicht eine Vorstellung machen kann, theilt doch nicht Liebig's Ansicht in diesem Falle. Er ist der Meinung, dass das Fett ursprünglich vegetabilischen Ursprungs sei und dass es bei den grasfressenden Thieren von dem Fett herrühre, welches in ihrem Futter enthalten ist. Er hat daher in diesem das Fett aufgesucht und erklärt*): „dass alles Fett bei Thieren von dem Fett in den von ihnen verzehrten Futter herrühre, und dass das Thier dieses Fett assimilire und modificire." Diesen Satz beabsichtigt er in einer von ihm und Payen gemeinschaftlich verfassten Abhandlung darzulegen, die inzwischen, so viel ich weiss, noch nicht erschienen ist.

Dagegen hat Liebig**) in einer Antwort auf diese Ankündigung darzulegen gesucht, dass die-

---

*) L'institut, Nr. 461, S. 373.

**) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLV, 112.

ser Satz sich nicht beweisen lasse. Man könne die Quantität von Futter, welche z. B. einem Mastschwein gegeben wird, und die Menge von Fett, welche darin enthalten ist, so wie auch die Quantität von Fett, welche aus dem Körper des geschlachteten Thiers ausgeschmolzen werden kann, bestimmen, und man würde finden, dass das letztere wenigstens 5½ Mal so viel beträgt, als das verzehrte Futter enthalten habe, woraus also unbestreitbar folge, dass das Fett nicht weniger während des Lebensprocesses der Thiere als während des der Pflanzen gebildet werde, worüber auch wohl schon vor der Entstehung der Probabilitäts-Physiologie kein Zweifel gehegt wurde.

Fett der Wolle.

Zu den Angaben über das Fett in der Wolle, welche im Jahresb. 1842, S. 553, angeführt wurden, hat Chevreul *) späterhin noch folgende hinzugefügt. Dieses Fett, welches von zwei ungleich leicht schmelzbaren, dem Stearerin und dem Elaërin, ausgemacht wird, kann wirklich eine Art von Verseifung erleiden, wenn man es mit Wasser und seinem doppelten Gewicht Kalihydrat vermischt und die Einwirkung des letzteren einige Tage lang fortdauern lässt. Aber das Fett löst sich nicht auf, auch nicht im Sieden, sondern der grösste Theil von den neuen Kaliverbindungen bleibt ungelöst, die aber durch stärkere Säuren abgeschieden werden können. Wird dann die alkalische Flüssigkeit, nachdem sie mit Phosphorsäure übersättigt worden ist, so wie auch die Phosphorsäure-Lösung, mit der das Alkali aus dem ungelösten Fett ausgezogen worden ist, de-

*) Compt. Rend. XIV, 783.

stillirt, so enthält das überdestillirende Wasser eine flüchtige fette Säure, deren Geruch und Eigenschaften der Phocensäure sehr ähnlich sind. In der Wolle ist aber noch ein ähnliches Fett und eine flüchtige Säure von einem ganz anderen Geruch enthalten, welche in dem Theil der Wollschmiere vorkommt, der durch destillirtes Wasser daraus ausgezogen wird, und die stärkere Säuren daraus frei machen. Von dieser letzteren Säure hat die Wollschmiere oft einen starken Geruch.

Das ungelöste verseifte Fett, welches durch Phosphorsäure vom Kali befreit worden ist, besteht aus zwei fetten Säuren und aus ein oder zwei neutralen Fettarten, die noch nicht rein erhalten werden konnten.

Die Stearerinsäure und Elaerinsäure können von einander unterschieden werden, indem die letztere weit leichter schmelzbar, wie die erstere ist, aber ihre distinctiven Charactere sind viel weniger deutlich, wie z. B. die der Margarinsäure und Oelsäure. Ihre Verbindungen mit Alkalien sind Resinaten ähnlicher, als den Verbindungen der bekannten fetten Säuren mit Alkalien. In Betreff der Base, mit welcher diese Säuren das Fett der Wolle bilden, hat Chevreul nichts angegeben, aber er stellt die Frage auf, ob nicht das Fett der Wolle dem Sperma ceti analog und also das neutrale Fett die Basis sein könne?

Knochen.

Ueber die Zusammensetzung der Knochen ist von Marchand*) eine ausführliche Untersuchung angestellt worden. Derselbe beginnt mit der Erklärung, dass das Kalksalz in der Knochenerde

*) Journ. f. pr. Chem. XXVII, 86.

welches als $\dot{Ca}^2\ddot{P} + 2\dot{Ca}^5\ddot{P}$ angenommen wird, am richtigsten wohl $= \dot{Ca}^5\ddot{P}$ sein dürfte. Dies ist so leicht zu prüfen, dass man sich mit Recht darüber verwundert, dass nicht Marchand diese Prüfung vorgenommen hat, ehe er ein, doch auf wiederholte Analysen gegründetes Resultat verwirft.

Er fand getrocknete Ochsenknochen zusammengesetzt aus:

Knochenknorpel unlöslich in Salzsäure	27,23	32,25
Knochenknorpel von d. Säure aufgelöst	5,02	
Adern, u. s. w.		1,01
Basischer phosphorsaurer Kalkerde		52,26
Fluorcalcium *)		1,00
Kohlensaurer Kalkerde		10,21
Phosphorsaurer Talkerde		1,05
Natron		0,92
Chlornatrium		0,25
Eisenoxyd, Manganoxyd und Verlust		1,05

Diese Analyse stimmt also in allen Theilen mit der von mir 1806 publicirten überein.

Er hat ausserdem fossile Knochen von Ursus spelaeus aus der Gailenreuterhöhle analysirt, von denen Nr. 1 nahe an der Oberfläche des Bodens und Nr. 2 in grösserer Tiefe gefunden worden war. Er fand:

	Nr. 1.	Nr. 2.
Thierstoffe	4,20	16,24
Phosphorsaure Kalkerde	62,11	56,01
Kohlensaure Kalkerde	13,24	13,12

*) Bestimmt nach der von Wöhler angegeb. Methode.

Ersetzung dessen, was aus den Knochen absorbirt wird, verhindert.

Die Knochen einer Person, die an Gicht gelitten hatte, und auf die sich aussen Gichtstoff abgelagert hatte, wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Tibia	Radius
Thierstoff	46,32	45,96
Phosphorsaurer Kalkerde . . .	42,12	43,18
Kohlensaurer Kalkerde . . .	8,24	8,50
Phosphorsaurer Talkerde . .	1,01	0,99
Fluorcalcium, Natron Kochsalz und Verlust	2,31,	1,37

Nasse *) hat ebenfalls eine Untersuchung über die Knochen von chronischen Kranken, die in Folge ihrer Krankheit gestorben waren, angestellt. Sie umfasst 15 Analysen (nach ungleichartigen Krankheiten) und weist einen Ueberschuss an organischen Bestandtheilen aus, gleichwie die oben angeführten Analysen, der zuweilen auf mehr als die Hälfte vom Gewicht der Knochen steigt. Die Einzelheiten fallen zu sehr in das Bereich der Pathologie, dass ich mich hier damit begnüge, auf die Abhandlung zu verweisen.

Zur Prüfung von Rees's Angaben (Jahresb. 1840, S. 710), welche den verschiedenen Knorpelgehalt in den Knochen von ein und demselben Individuum betreffen, und wobei Rees einen grösseren Knorpelgehalt angegeben hat, als andere Chemiker, hat Frerichs **) im Laboratorium zu Göttingen Versuche angestellt. Die Knochen wurden

*) Journ. f. pr. Ch. XXVII, 274.

**) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 251.

vom Periosteum gereinigt, zerstossen, durch Ausziehen mit Aether von Fett befreit, dann bei + 140° im Oelbade getrocknet, so lange sich ihr Gewicht noch verminderte, dann weiss gebrannt und die dadurch verloren gegangene Kohlensäure durch kohlensaures Ammoniak wieder ersetzt. Das Minimum an Knorpelgehalt war = 29,8 in der Pars petrosa ossis temporum, das Mittel = 34,6, und das Maximum in einem Corpus vertebrae lumborum = 39,5. — Diese Versuche legen dar, dass Rees die Knochen, welche er brannte, nicht gehörig getrocknet hatte. In Frerich's Versuchen liegt jedoch dieselbe Ursache zur Unsicherheit, welche ich bei Rees's Versuchen bemerkte, dass nämlich kohlensaures Ammoniak ein sehr unsicheres Mittel zur vollständigen Wiederherstellung der verlornen Kohlensäure ist. Die Versuche scheinen es aber doch ausser allen Zweifel zu setzen, dass der Knorpelgehalt in verschiedenen Knochen kleinen Variationen unterliegt. In den spongiösen Knochen ist jedoch der Knorpelgehalt nicht so gross, wie die Versuche ausweisen, weil da auch das Gewicht der Knochenhaut hinzukommt, welche im Innern die Zellen bekleidet und welche vor dem Brennen nicht weggeschafft werden kann. Frerich's Versuche scheinen ausserdem zu beweisen, dass das Verhältniss zwischen kohlensaurer und phosphorsaurer Kalkerde auch nicht ohne kleine Variationen ist. Einige von ihm angestellte Versuche scheinen darzulegen, dass die Knochenerde mit dem Knorpel durch chemisches Vereinigungsstreben verbunden ist, denn als er zu einer Auflösung von Chondrin in Wasser eine Lösung von Knochen-

erde in Salzsäure setzte, und das Gemenge mit kaustischem Ammoniak niederschlug, so enthielt der getrocknete Niederschlag bei 3 Versuchen 24,4, 27,4 und 28,2 Proc. Knorpelleim. 26,2 Proc. würden 1 Atom Knochenerde und 1 Atom Chondrin entsprechen. Dabei kann bemerkt werden, dass die Knochen kein Chondrin enthalten. — Es wurde eine so dünne Knochenscheibe, dass die strahlenartige Verwebung der Knochenkörperchen deutlich zu sehen war, mit verdünnter Kalilauge behandelt, um daraus den Knorpel auszuziehen, dann gewaschen und mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt, wodurch sie, in Folge der Bildung von basischem phosphorsaurem Silberoxyd, gleichmässig gelb wurde, ein Beweis, dass die Knochenerde durch die Masse gleichmässig vertheilt war, und dass nicht kohlensaure und phosphorsaure Kalkerde von einander getrennt waren.

Haare.

Ich führte im Jahresberichte 1843, S. 571, Scherer's Untersuchung über die Zusammensetzung der Haare an, nach welcher dieser Chemiker sie als zusammengesetzt betrachtet aus 1 Atom Protein, 1 Atom Ammoniak und 3 Atomen Sauerstoff (das Protein berechnet nach der Liebig'schen Formel $C^{48}H^{72}N^{12}O^{14}$). Jetzt ist unter Mulder's Leitung eine Untersuchung der Haare von van Laer*) angestellt worden.

Helle Menschenhaare gaben, nachdem sie mit Aether und Alkohol extrahirt und dann bei + 120° getrocknet worden waren, durch die Verbrennungsanalyse folgendes Resultat, welches ich hier

*) Scheik. Onderzoek. 2 Stuk, 75.

mit dem von Scherer, beide nach dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs, zusammenstelle:

	v. L.		S.	Von v. L. nach C = 75,12 umgerechnet.
Kohlenstoff	50,65	—	50,65	49,777
Wasserstoff	6,36	6,39	6,77	6,360
Stickstoff	17,14	—	17,94	17,140
Sauerstoff, Schwefel	25,85	—	24,74	26,723

Zur Bestimmung des Schwefelgehalts wurden die Haare mit kaltem Wasser rein gewaschen, aber nicht mit Aether und Alkohol behandelt, die auf den Schwefelgehalt einwirken, mit Königswasser bis zur völligen Zerstörung gekocht, wozu oft ein mehrere Tage lang fortgesetztes Kochen erforderlich war, und aus der dadurch erhaltenen sehr sauren Masse die Schwefelsäure durch Chlorbarium niedergeschlagen. Dadurch wurde erhalten aus

Braunen Haaren	4,98 — 5,44	Proc. Schwefel.
Schwarzen —	4,85 — 5,22	— —
Rothen —	5,02 — —	— —
Grauen —	4,63 — 4,95	— —

also im Mittel = 5 Proc.

Nach der Ausfällung des schwefelsauren Baryts konnte durch kohlensäure freies Ammoniak eine kleine Quantität von phosphorsaurer Baryterde niedergeschlagen werden, gewöhnlich immer verunreinigt durch phosphorsaures Eisenoxyd; aber die Quantität von Phosphor ist so geringe, dass sie keine wahrscheinliche Formel aufzustellen gestattet.

Wird hiernach die vorstehende Analyse berechnet (C = 75,12), so gibt sie folg. Resultat:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	49,777	53	49,695
Wasserstoff	6,390	82	6,386
Stickstoff	17,140	16	17,678
Sauerstoff	26,723	17	21,219
Schwefel		2	5,022

Umstände, über welche ich weiter unten Rechenschaft geben werde, veranlassen eine Auflösung der Formel in folgender Art:

1 At. Protein verbunden mit 2 At. Schwefel . . . . $= 40C + 62H + 10N + 12O + 2S$

1 At. von einem als Bindemittel dienenden Körper . . . $= 13C + 20H + 6N + 5O$

$= 53C + 82H + 16N + 17O + 2S.$

Das Haar enthält, ausser Rückständen von der Hautausdünstung, welche durch Wasser weggenommen werden, verschiedene, seiner Zusammensetzung eigentlich nicht angehörige Stoffe, welche durch Aether und Alkohol ausgezogen werden. Diese sind: Margarin, Elain, freie Margarinsäure *) einen braunen, in Alkohol und in Wasser löslichen, extractähnlichen Körper, Kochsalz und milchsaures Ammoniak. Der Schwefelgehalt ist darin mit so geringem Vereinigungsstreben gebunden, dass schon Aether und Alkohol zu seiner

*) Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dass dieses Fett mit Chevreul's Stearin und Elaerin verwandt sein könnte, mit denen aber eine Vergleichung kaum möglich ist, so lange die letzteren so wenig beschrieben sind. Es ist nothwendig erforderlich, dass der, welcher eine Vergleichung anstellt, gleichzeitig Versuche mit Wolle und mit Haaren macht.

dann noch mehr Säure hinzugesetzt, so schlägt sich ein anderer Körper nieder, der mit einiger Vorsicht stets von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann. Dieser gab nach v. Laer's mit der von Scherer verglichenen Analyse:

	v. L.	S.	
Kohlenstoff	53,44	53,52	53,54
Wasserstoff	7,04	7,17	6,95
Stickstoff	14,51	14,80	—
Sauerstoff	25,01	24,51	—

Wird die Zusammensetzung dieses Körpers berechnet, so zeigt es sich, dass er zusammengesetzt ist aus 1 Atom Protein und 2 Atomen Sauerstoff, dass er also ein *Bioxyprotein* ist. Folgende nach C = 75,12 berechneten Zahlen weisen das Verhältniss aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,73	40	52,931
Wasserstoff	7,04	62	6,814
Stickstoff	14,51	10	15,593
Sauerstoff	25,72	14	24,662

$= C^{40} H^{62} N^{10} O^{15}$. Das Bioxyprotein hat folgende Eigenschaften: Wohl ausgewaschen und noch feucht ist es hellgelb, wird aber dunkler beim Trocknen zu einer zusammengebackenen, schwarzen, harzähnlichen Masse, welche ein dunkles bernsteingelbes Pulver gibt. Beim Erhitzen bläht es sich stark auf, riecht nach angebranntem Horn und lässt Kohle zurück, die nicht leicht zu verbrennen ist. Es ist unlöslich in kaltem Wasser. Durch siedendes wird es verändert, das Wasser färbt sich gelb, und das Ungelöste befestigt sich wie eine klebende Masse an dem Glase. In Alkohol ist es unlöslich. Es löst sich in kalter,

concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser wieder niedergeschlagen. In diesen Lösungen bewirken Niederschläge: Blutlaugensalz, Gerbsäure, Gallussäure mit Kali, und essigsaures Bleioxyd. Von Salpetersäure färbt es sich gelb, und durch Kochen wird die Flüssigkeit orangegelb. Es löst sich in Kali, Natron und Ammoniak und wird daraus durch verdünnte Säuren niedergeschlagen.

v. Laer bemerkt, dass man in Folge der Bereitungsmethode vermuthen könnte, dass es Protein eingemengt enthalte; aber dies kann nicht der Fall sein, weil sich das Protein, nachdem es mit einer Säure aus der Lösung in Alkali ausgefällt worden ist, die man so zugesetzt hat, dass die Flüssigkeit dadurch gerade gesättigt wurde, in der Säure, welche darüber hinaus hinzukommt, wieder auflöst. Dies wird dagegen niedergeschlagen, wenn man die Säurequantität in der Flüssigkeit vermehrt.

Er erklärt die Bildung dieses Körpers auf die Weise, dass das Kali bei der Einwirkung auf die Verbindung von Schwefel mit Protein seinen Sauerstoff gegen Schwefel auswechselt, dass sich der Sauerstoff mit dem Protein vereinigt, und dass also $\acute{K}$ und Bioxyprotein gebildet werden. Diese Auswechslung geschieht niemals vollständig. Ist die Kalilösung sehr verdünnt, so bildet sich Schwefelkalium und wahrscheinlich dithionigsaures Kali, wie gewöhnlich, man erhält dann das reinste Protein in der Lösung und wenig von dem Bioxyprotein. Ist die Kalilösung dagegen concentrirter, so erhält man mehr von dem letzteren und weniger von dem ersteren.

Löst man fettfreies Haar in einer Lauge von kaustischem Kali und fällt aus der Lösung das Protein genau mit Salzsäure aus, filtrirt und leitet Chlor in die Flüssigkeit, welche nan Bioxyprotein enthält, so schlägt sich zuerst chlorigsaures Protein nieder, welches abfiltrirt werden kann, und darauf fällt eine Verbindung von anderer Zusammensetzung nieder. Eine scharfe Grenze zwischen der Ausfällung dieser Körper gibt es zwar nicht, aber wenn man den ersten Niederschlag etwas spät abfiltrirt, so dass er etwas von dem letzteren enthält, so besitzt das, was nachher durch mehr Chlor gebildet wird, eine constante Zusammensetzung, und es ist eine Verbindung von chloriger Säure mit einem in Rücksicht auf die Zusammensetzung veränderten Protein. Nach drei mit diesem Körper angestellten Analysen scheint er zusammengesetzt zu sein aus $C^{40} H^{62} N^{8} O^{17} + \dddot{Cl}$. Er enthält also 2 Atome Stickstoff weniger und 5 Atome Sauerstoff mehr, als das Protein. Hat auch wohl das supponirte Bindemittel Theil an der Bildung dieses Körpers? Es muss dasselbe bei diesen Metamorphosen wohl eine Rolle spielen.

Diese neue chlorigsaure Verbindung ist eine weissgelbe, nach dem Trocknen halb durchscheinende Masse, die sehr lange nach chloriger Säure riecht. In feuchtem Zustande schmilzt sie bei + 35°, wie chlorigsaurer Leim. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser; in siedendem Wasser wird eine weisse klebende Masse abgeschieden, die sich in Essigsäure auflöst. Die chlorigsaure Verbindung löst sich bei + 30° fast vollständig in verdünntem Alkohol und ohne Rückstand in was-

serfreiem. Sie ist löslich in Kali und in Ammoniak, und wird daraus durch verdünnte Schwefelsäure unverändert wieder gefällt. Sie löst sich in Salpetersäure ohne Färbung auf. Die Lösung wird durch Blutlauge blutroth, aber nicht gefällt.

Nach diesen Versuchen macht sich v. Laer über die Zusammensetzung der Haare die Vorstellung, dass sie aus Fäden oder Fasern bestehen, die aus 1 Atom Protein und 2 Atomen Schwefel zusammengesetzt sind, und ungefähr so wie die Fleischfasern durch das Zellgewebe zu einem Ganzen durch ein Bindemittel zusammengehalten werden, dessen Zusammensetzung sich der der leimgebenden Gewebe nähert, und welche, wie oben angeführt wurde, durch $C^{15} H^{20} N^{6} O^{5}$ ausgedrückt wird, so dass es sich also von der Zusammensetzung des Leims $= C^{15} H^{20} N^{4} O^{5}$ um 1 Aequivalent Stickstoff mehr unterscheidet.

Diese Vorstellung ist allerdings nicht ohne Wahrscheinlichkeit, aber sie kann bei dem Zustande, worin sich jetzt noch unsere Kenntnisse befinden, für nichts anders als eine blosse Hypothese betrachtet werden.

Wenn dieser Körper existirt, so folgt aus den vorhergehenden Versuchen, dass er in Wasser, Alkohol, Aether und in verdünnten Säuren unlöslich ist, dass er bei der Auflösung in Kalihydrat zerstört wird und die Entwicklung von Ammoniak veranlasst, weil das Protein und Bioxyprotein, welche nachher aus der Lösung abgeschieden werden, ihren Stickstoffgehalt unverändert behalten.

Die Haare lassen nach ihrer Verbrennung Asche zurück, die von den Haaren verschiedener Per-

sonen verschieden ist, und nicht nach der Farbe derselben zu variiren scheint. Ein Theil der Asche ist in Wasser löslich und besteht aus Kochsalz, schwefelsaurer Kalkerde und schwefelsaurer Talkerde. Der in Wasser unlösliche Theil besteht aus schwefelsaurer und phosphorsaurer Kalkerde, Eisenoxyd und ein wenig Kieselsäure. Die Variationen darin stellen sich durch folgende tabellarische Uebersicht heraus.

	Asche in Procenten	Lösliche Stoffe	Eisenoxyd	Erdsalze
Braunes Haar enthielt	0,54	0,17	0,058	0,312
	1,10	0,51	0,390	0,200
	0,32	—	—	—
Schwarzes Haar enthielt	1,02	0,29	0,214	0,546
	1,15	—	—	—
Rothes Haar enthielt	1,30	0,93	0,170	0,200
	0,54	0,27	0,270	0,000
	1,85	—	—	—
Graues Haar enthielt	1,00	0,27	0,232	0,528
	0,75	—	—	—

Es glückte nicht, besondere Stoffe zu finden, welche die verschiedene Farbe der Haare bedingen. Die gefärbten Oele, welche Vauquelin gefunden zu haben angab, nämlich ein rothes in rothen Haaren und ein graugrünes in schwarzen, konnte v. Laer nicht daraus erhalten. Weder Aether noch Alkohol, selbst nicht Sieden in Papin's Digestor, nehmen dem Haar seine Farbe. Hängt die verschiedene Farbe des Haars von einem besonderen Farbstoff ab; so ist dessen Quantität zu geringe, um durch Reagentien hervorgezogen zu werden.

Das Verhalten des Haares zu siedendem Wasser ist auf keine Weise dem der proteinartigen Körper ähnlich. Lange Zeit und mehrere Male

mit neuem Wasser gekocht, löst sich allerdings etwas daraus auf, es entwickelt sich Schwefelwasserstoff, und die ersten Portionen Wasser, womit man es auskocht, nehmen eine gelbe Farbe an und geben Niederschläge mit Gerbsäure und mit essigsaurem Bleioxyd; aber das Haar behält seine Farbe, wird spröder und scheint geschwunden zu sein; dasjenige, was das Wasser auflöst, ist sehr gering im Verhältniss zu dem Gewicht des angewandten Haars. v. Haer kochte Haare, welche in einem offenen Gefässe schon mehrere Male ausgekocht worden waren, in Papins Digestor bei $8\frac{1}{2}$ Atmosphären-Druck, dreimal nach einander mit neuem Wasser und jedes Mal 16 Stunden lang; aber nach dieser Behandlung hatten sie noch ihre Form behalten, wiewohl sie dünner und spröder geworden waren. Das davon abgegossene Wasser hatte eine hellrothe Farbe und war gemengt mit einem grauen Bodensatz von losgeriebenen Theilen. Beim Filtriren und Verdunsten liess es einen rothen extractähnlichen Körper zurück, der nicht fest und hart erhalten werden konnte. Alkohol löste ihn mit Zurücklassung eines grauen Pulvers auf. Die Alkohollösung liess beim Verdunsten ein rothbraunes Extract zurück, welches einen beissenden, scharfen und bitteren Geschmack hatte, sich in Wasser, aber nicht in Aether löste, und welches nur wenig durch basisches essigsaures Bleioxyd gefällt wurde. Salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak gab damit einen chocoladebraunen Niederschlag, der sich durch Kochen nicht schwärzte.

Das in Alkohol ungelöst gebliebene graue Pulver löste sich in Wasser, reagirte sauer, fällte

salpetersaures Silberoxyd ohne Reduction von Silber, salpetersaure Baryterde und essigsaures Bleioxyd. Der Niederschlag mit Silber löste sich in Ammoniak mit brauner Farbe. Salpetersäure gibt damit Xanthoproteinsäure und Oxalsäure. Es löste sich in Kali mit Entwicklung von Ammoniak und war nicht löslich in kaustischem Ammoniak.

Diese Stoffe sind Producte der Metamorphose des Haars, aber die angeführten Verhältnisse weisen deutlich aus, dass sie nicht dieselben sind, welche durch Kochen der proteinartigen Körper oder der leimgebenden Gewebe entstehen.

Wird dagegen das Haar lange Zeit mit Salzsäure gekocht, so löst es sich allmälig auf, es wird dabei Salmiak gebildet und die Flüssigkeit färbt sich nach und nach immer brauner, worauf sich Humin und Huminsäure absetzen, ganz so, wie es Mulder mit dem Fibrin und Albumin gefunden hat.

Wird es in einer Retorte mit Schwefelsäure, die vorher mit der vierfachen Menge Wassers verdünnt worden ist, gekocht, so löst es sich auf unter Bildung von sehr wenig Humin, welches ungelöst bleibt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält schwefelsaures Ammoniak und Producte der Metamorphose des Haars, welche, nebst den vorhin angeführten, v. Laer genauer zu untersuchen beabsichtigt.

Salpetersäure verwandelt das Haar zuerst in Xanthoproteinsäure, löst bei längerer Einwirkung diese auf und gibt eine braunrothe Flüssigkeit, welche Schwefelsäure, Zuckersäure und Oxalsäure enthält.

Von verdünnter Essigsäure wird das Haar im Sieden wenig verändert. Concentrirte Essigsäure wird dadurch gelb, löst indessen nicht viel auf, aber das Haar wird spröde.

Harn.

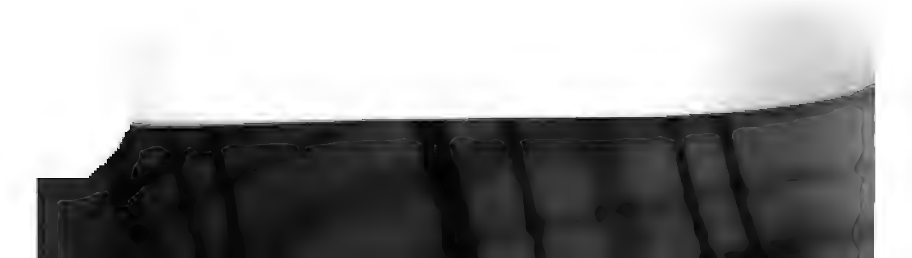
Lehmann*) hat den Anfang einer ausführlichen Arbeit über den Harn, unter verschiedenen ungleichen Verhältnissen, im gesunden und im Krankheitszustande, mitgetheilt. Diese Arbeit verspricht von grosser sowohl chemischer als auch physiologischer Wichtigkeit zu werden, und sie verdiente einen specielleren Auszug, als ich darüber in diesem schon hinreichend langen Jahresberichte machen kann.

Der Gang davon ist folgender: Er zeigt, dass der Harn eine gewisse Neigung zur freiwilligen Zerstörung hat, die mit der Bildung von Ammoniak auf Kosten des Harnstoffs beginnt, wodurch die freie Säure des Harns allmälig gesättigt wird, bis derselbe zuletzt alkalisch wird, worauf die Veränderung schneller fortschreitet. Je concentrirter der Harn ist, desto länger widersteht er dieser Veränderung, so dass der Morgen-Harn 4 bis 5 Tage lang stehen kann, ehe die Säure neutralisirt wird, während dagegen der wasserhaltige Harn, welcher zu gewissen Zeiten am Tage abgeht, oder der mit einer gleichen Volumenmenge Wassers verdünnte Morgen-Harn schon innerhalb eines Tags neutral oder selbst alkalisch werden kann. Diese Veränderung wird theils durch den Schleim der Harnblase bestimmt, insbesondere aber durch den Körper, welcher dem Harn seine gelbe Farbe ertheilt, welcher in Was-

*) Journ. f. pr. Ch. XXVI, XXVII, 257.

ser, Alkohol und in Aether löslich ist und welcher nicht mit den färbenden Körpern verwechselt werden darf, von denen die Lithensäure (Harnsäure) in Krankheiten häufig begleitet wird. Die Verwandlung des Harns scheint nicht sogleich zu beginnen, sondern es verstreicht erst einige Zeit, ehe die Bildung von Ammoniak anfängt, während welcher Zeit man findet, dass ungefähr dieselbe Quantität von kohlensaurem Natron erforderlich ist, um eine von dem Harn genommene Portion vollkommen neutral zu machen. Nachdem aber die Bildung von Ammoniak einmal begonnen hat, so dauert es nicht lange Zeit, bis die Säure dadurch gesättigt worden ist und Ammoniak frei wird.

Wärme übt denselben Einfluss aus, wie jene längere Zeit; es kann aber ein etwas saturirter frischer Harn verdunstet werden, ohne dass er eine besondere Veränderung erleidet, wenn dies zwischen + 90° und + 100° geschieht und rasch bewirkt wird. Lehmann schreibt vor, dass dies in einer weiten tubulirten Retorte in einem nahe bei + 100° erhaltenen Bade geschehen soll, während man mittelst eines Saugapparats einen Strom von wasserfreier Luft durch die Retorte treibt, durch welchen die Dämpfe fortwährend weggeführt werden. Die Erfahrung hat ausgewiesen, dass der Harn auch von krankhafter Beschaffenheit auf diese Weise concentrirt werden kann. Ist er schon vorher alkalisch, so muss das freie Alkali darin zuerst gesättigt und ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure zugesetzt werden, aber dies muss so geschehen, dass man weiss wie viel Schwefelsäure man verwandt hat.

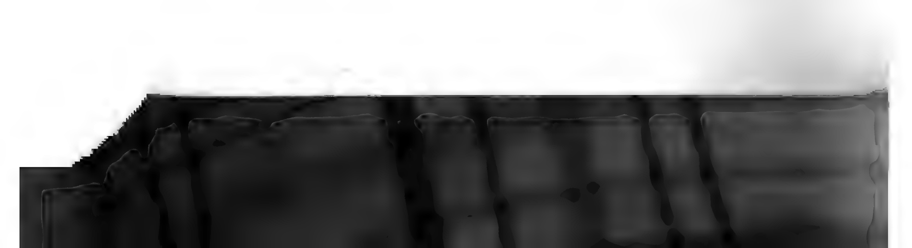


Bei der Analyse des Harns und überhaupt der der Auflösungen von organischen Stoffen, kann man nicht wie bei Mineral-Analysen, den einen Bestandtheil nach dem anderen in einerlei Probe aufsuchen und der Quantität nach bestimmen, sondern man muss die Probe in mehrere Theile vertheilen und jeden Theil, einen nach dem andern den zur Bestimmung von einem Bestandtheil anwenoder auch von zwei und zuweilen noch von mehreren, wenn es die Beschaffenheit der Operation gestattet.

Die Abscheidung und Bestimmung des *Harnstoffs* geschieht nach folgender Methode: Der Harn wird verdunstet bis auf $\frac{1}{8}$ oder höchstens $\frac{1}{7}$ Rückstand, der warme Syrup wird in die vierfache Gewichtsmenge 93 procentigen Alkohols gegossen, mit dem man auch alles in Alkohol Lösliche aus der Retorte auswäscht. Den Alkohol lässt man wenigstens eine Stunde lang mit dem Ungelösten in Berührung. Dann wird die klare Lösung abgegossen und das Ungelöste mit Alkohol von derselben Stärke abgewaschen, so lange derselbe noch etwas aus dem Rückstande auszieht, womit er sich färbt. Die Alkohollösnng wird bis zur Consistenz eines dünnen Syrups verdunstet und dann, während das Gefäss mit eiskaltem Wasser umgeben ist, mit von salpetriger Säure freier Salpetersäure von 1,322 specif. Gewicht in kleinen Portionen nach einander vermischt, bis das anderthalbfache Volum der Lösung davon hinzugekommen ist. Man lässt das Gefäss in dem kalten Wasser stehen. Der salpetersaure Harnstoff setzt sich dann so vollkommen aus der sauren Flüssigkeit ab, dass das, was davon aufge-

löst bleibt, nur eine unbedeutende Spur ausmacht. Das abgesetzte Salz ist noch gefärbt; es wird auf ein Filtrum genommen und, wenn die saure Flüssigkeit davon abgetropft ist, zwischen Löschpapier ausgepresst, worauf man das braune Salz in ein Glas schüttet, und das, was davon auf dem Filtrum hängen bleibt, mit lauwarmem Wasser davon abwäscht, was man zur Auflösung der Masse in das Glas abfliessen lässt, so dass man eine gesättigte lauwarme Auflösung erhält, die man mit ihrer halben Volummenge Salpetersäure von 1,322 vermischt, dann abkühlt und in Ruhe lässt. Der salpetersaure Harnstoff schiesst nun farblos daraus an. Das Färbende ist dadurch theils weiter zerstört worden, theils schwimmt es in ungelöster Form in der Säure, mit der dasselbe abgegossen werden kann, worauf man die Krystalle auf ein Filtrum nimmt, nach dem Abtropfen auspresst und trocknet. Nach dem Gewicht des salpetersauren Salzes wird das Gewicht des Harnstoffs berechnet. Lehmann hat, wie schon Prout, gefunden, dass es 52,93 Procent Harnstoff enthält, was mit der Berechnung nach $C^2 H^8 N^4 O^2 + \ddot{\ddot{N}}$ wohl übereinstimmt. Aber Regnault, welcher dieses Salz durch Verbrennung analysirte (Jahresb. 1840, S. 694), fand darin ausserdem 1 Atom Wasser, wonach es nicht mehr als 48,854 Proc. wasserfreien Harnstoff enthalten kann, ein Umstand, den ich einer zukünftigen vollständigeren Ausmittelung anheimstelle.

Lehmann fand bei einer Reihe von Prüfungen, dass sich 3½ Proc. Harnstoff in einer Lösung recht wohl entdecken lässt, wenn man die Flüssigkeit mit ihrer doppelten Volummenge Sal-



petersäure von 1,322 specif. Gewicht mischt und das Gemenge 24 Stunden lang in Ruhe stehen lässt. Mit 4½ Proc. bekommt man auf diese Weise keine Krystalle von salpetersaurem Harnstoff; lässt man aber das Gemenge auf einem Uhrglase freiwillig verdunsten, so sieht man schon nach 24 Stunden, dass sich Schuppen von diesem Salz an den Rändern der Flüssigkeit bilden. Die *Lithénsäure* (Harnsäure) erhält man aus demselben verdunsteten Harn, welcher zum Ausziehen des Harnstoffs gedient hat, wenn man das, was der Alkohol ungelöst zurückgelassen hat, in Salzsäure auflöst, wobei der Schleim der Harnblase und die Lithénsäure zurückbleiben. Eine Lösung von Kalihydrat löst die Säure auf und lässt den grössten Theil von dem Schleim ungelöst. Aus der Lösung in Kali wird die Säure am besten durch Essigsäure niedergeschlagen, in deren Ueberschuss der mit aufgelöste Theil von dem Schleim aufgelöst bleibt. Man kann die Säure auch durch eine Lösung von Ammoniak niederschlagen, die man im Ueberschuss zusetzt, worauf man von dem Gemenge den grössten Theil von überschüssigem Ammoniak abdunsten lässt. Das Ausgefällte ist zweifach lithénsaures Ammoniumoxyd, aus dem nach Lehmann's Analyse nach dem Trocknen bei + 100° das Wasser weggegangen ist, womit das zweite Atom der Säure darin verbunden ist. Dieses Salz wird, ehe man es trocknet, durch Waschen mit verdünnter Essigsäure von der Mutterlauge befreit.

Die Mutterlauge wird eingetrocknet und der Rückstand mit Wasser übergossen, ohne sie damit umzurühren, wobei der Theil von dem Schleim

zurückbleibt, der von dem Kali aufgelöst worden war.

Die *Milchsäure*, auf deren genaue Bestimmung bei thierischen Analysen Lehmann mit Recht grossen Werth legt, stellt er aus dem Harn auf folgende Weise dar: Verdunsteter Harn wird mit Alkohol vermischt, wie oben angeführt wurde. Das in Alkohol Ungelöste enthält noch Milchsäure in einer in Alkohol unlöslichen Verbindung. Die freie Säure in diesem Rückstande wird mit kohlensaurem Ammoniak gesättigt, dann verdunstet und mit Alkohol behandelt, welcher nun milchsaures Ammoniak daraus auszieht, dessen Lösung mit der ersteren Alkohollösung zusammengegossen wird, worauf man den Alkohol daraus im Wasserbade ganz abdunstet. Dann wird der Rückstand in Wasser aufgelöst und die Lösung mit kohlensaurem Zinkoxyd digerirt, um die freie Milchsäure darin zu sättigen, und darauf mit einer hinreichenden Menge essigsauren Zinkoxyds vermischt, um den ganzen Gehalt an Milchsäure an Zinkoxyd zu binden. Dann wird die Flüssigkeit eingetrocknet und der Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher nun alle anderen Stoffe auflöst und das milchsaure Zinkoxyd, welches darin ganz unlöslich ist, zurücklässt. Aber dasselbe hält doch etwas von den organischen Bestandtheilen der Lösung chemisch gebunden zurück, was zerstört werden kann, wenn man das Zinksalz im Oelbade bis zu $+ 200^{\circ}$ erhitzt, in welcher Temperatur das milchsaure Zinkoxyd nicht zerstört wird. Es wird dann in Wasser aufgelöst und im Sieden mit kohlensaurem Natron niedergeschlagen. Das kohlensaure Zinkoxyd ist aber

nuch noch nicht völlig frei von organischen Stoffen, und es muss daher, um sicher einen Verlust bei seinem Glühen zu vermeiden, in Folge einer Reduction von Zink, mit ein Paar Tropfen Salpetersäure vermischt werden, die bei dem Glühen Sauerstoff an die organischen Ueberbleibsel abgibt. Aus dem Gewicht des Zinkoxydes findet man dann die Quantität von Milchsäure, welche dasselbe gesättigt hatte.

„Aber es ist nicht genug zu wissen, wie viel Milchsäure gefunden worden ist, sondern man muss auch wissen, wie viel davon frei vorhanden war, und dazu hat Lehmann folgende Methode gefunden: der Harn, welcher untersucht werden soll, wird in zwei gleiche Theile getheilt. Der eine Theil davon wird mit Salzsäure sauer gemacht und mit Chlorbarium ausgefällt. Der Niederschlag ist schwefelsaure Baryterde, die nach dem Abwaschen mit Salzsäure und darauf mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wird, um sie von den sie begleitenden organischen Stoffen zu befreien, ehe man sie glüht. Dadurch wird der Gehalt an Schwefelsäure bekannt.

Der andere Theil wird mit frisch gefälltem und noch feuchtem kohlensaurem Baryt digerirt, bis er neutral geworden ist. Dadurch wird milchsaure Baryterde gebildet, die wiederum schwefelsauren Baryt niederschlägt, so dass sich die Milchsäure, nachdem die Flüssigkeit neutral geworden ist, mit der von der Schwefelsäure hergegebenen Base vereinigt hat, Aequivalant für Aequivalent. Die Flüssigkeit ist also frei von Baryt. Sie wird dann mit Salzsäure sauer gemacht und durch Chlorbarium ausgefällt, wodurch sich der Rest von

Schwefelsäure niederschlägt,
bestimmten Gehalt verglichen
was nun weniger erhalten wo[illegible]
zu dem Gewicht von freier M[illegible]
Gewicht von 1 Atom Schw[illegible]
Milchsäure. Es ist klar, d[illegible]
in solchen Fällen angewan[illegible]
die Anzahl von Schwefels[illegible]
freien Milchsäure um viel[illegible]

Der Harn enthält häuf[illegible]
glaubt, aber die Quant[illegible]
zu gering, als dass sie
dergeschlagen würde.
Salpetersäure und ko[illegible]
nebst Schleim daraus
Niederschlag wird
delt, welche Albu[illegible]
auflöst, und aus d[illegible]
durch kohlensaur[illegible]
dann seiner Qua[illegible]

Die unorg[illegible]
werden so be[illegible]
Verdunstung
gebliebenen
vermischt
rung der
die Ma[illegible]
diese [illegible]
stört
gros[illegible]

[illegible]

Wa[illegible]	. . . . .
[illegible]	. . . . .
L[illegible]	. . . . .
Freie [illegible]	. . . . .
E[illegible]	. . . . .
Schleim [illegible]	. . . . .
Kochsalz [illegible]	. . . . .
Schwefels[illegible]	. . . . .
Phosphors[illegible]	. . . . .
Phosphors[illegible] Erden u. Kieselerde	.
Wasserextract	. . . .
Alkoholextract	. . . .

Da diese wahrscheinlich die [illegible]
verlässigste Analyse ist, die [illegible]
anderen Harn haben, so ist es [illegible]
gend, dass die Analyse, welche i[illegible]
Jahren anstellte *), den hier ang[illegible]
nahe kommt, dass mehrere darin [illegible]
stimmen, und andere nicht einmal [illegible]
weichen, als eine Folge von zufä[illegible]
nen dieser Flüssigkeit sein kann. D[illegible]
That mehr, als ich bei einer Ver[illegible]
zweckmässigeren Methoden, welche [illegible]
zu seinen Bestimmungen anwandte, [illegible]
welche damals der Wissenschaft zu Ge[illegible]
den, zu hoffen wagte.

Nach dieser Untersuchung unternah[illegible]
mann eine höchst interessante Fortsetzu[illegible]
selben auf die Weise, dass er sich ein Pr[illegible]

*) Afhandl. i Fysik, Kemi och Mineralog. III, [illegible]

licher Lebensweise jeden Tag [illegible]
Die tägliche Quantität [illegible]
1449 Grammen, und das spec. Gewicht [illegible]
1,0150 und 1,0234, ohne dass sich dabei [illegible]
bestimmtes Verhältniss zu der Quantität [illegible]
gegangenen Harns herausstellte. [illegible]
diesen Prüfungen das Maximum in [illegible]
nahe mit dem Minimum im spec. Gewicht zu-
sammen. Beim Minimum im spec. Gewicht be-
trug der feste Rückstand des Harns [illegible]
bei dem Maximum [illegible] Procent. [illegible]
mum des festen Stoffs, welche täglich [illegible]
Harn weggingen, [illegible]
Gramme [illegible]
das spe[illegible]
centisch[illegible]
von dem [illegible]
0,4080 [illegible]
0,120 [illegible]

sweise unterwarf,
in animalische Kost
hrte, und dass er
Harn mit derselben
auf unterzog er sich
tabilischen Diät, in-
irte als Pflanzenstoffe.
oden befand er sich
Und in einer dritten
s Stickstoffhaltiges ge-
hrung bestand in 400
Gemenge aus Zucker,
5 Grm. Mandelöl. Dies
ie, ungeachtet die tägliche
Kohlenstoff mehr enthielt,
orhergehenden Diäten, doch
tattfindendes Unwohlsein län-
fortgesetzt werden konnte, die
efühl von Hunger begleitet wa-
war rothbraun und wenig sauer,
on nach 36 Stunden, und in einer
+14° bis +18°, deutlich alkalisch.
ier eine Harnanalyse von einer je-
bensweisen zusammen:

	Kost		
	animalische	vegetabilische	stickstofffreie
[illegible]	90,932	93,492	96,511
[illegible]er	5,379	2,569	1,108
[illegible]äure	0,141	0,098	0,054
[illegible]äure	0,228	0,135	0,511
[illegible]saure Salze	0,167	0,206	
[illegible]serextract	0,082	0,334	0,276
— [illegible]oholextract	0,450	1,577	0,878

dem Abgange einer jeden Harnportion 5 Tage verstrichen waren. Die Resultate sind:

	100 Theile		
Wasser	93,4002	93,7682	93,2019
Harnstoff	3,2914	3,1450	3,2909
Lithénsäure	0,1073	0,1021	0,1098
Freie Milchsäure	0,1551	0,1496	0,1513
Milchsaure Salze	0,1066	0,1897	0,1732
Schleim	0,0101	0,0112	0,0110
Kochsalz und Salmiak	0,3602	0,3646	0,3712
Schwefelsaure Alkalien	0,7289	0,7314	0,7321
Phosphorsaures Natron	0,3666	0,3765	0,3989
Phosphorsaure Kalkerde u. Talkerde	0,1187	0,1132	0,1106
Wasserextract	0,0591	0,0621	0,0632
Alkoholextract	0,9871	1,0059	1,0872

Da diese wahrscheinlich die genaueste und zuverlässigste Analyse ist, die wir bis jetzt von gesundem Harn haben, so ist es für mich ganz befriedigend, dass die Analyse, welche ich schon vor 34 Jahren anstellte*), den hier angeführten Zahlen so nahe kommt, dass mehrere darin völlig übereinstimmen, und andere nicht einmal um so viel abweichen, als eine Folge von zufälligen Variationen dieser Flüssigkeit sein kann. Dies ist in der That mehr, als ich bei einer Vergleichung der zweckmässigeren Methoden, welche Lehmann zu seinen Bestimmungen anwandte, mit denen, welche damals der Wissenschaft zu Gebote standen, zu hoffen wagte.

Nach dieser Untersuchung unternahm Lehmann eine höchst interessante Fortsetzung derselben auf die Weise, dass er sich ein Paar Wo-

*) Afhandl. i Fysik, Kemi och Mineralog. III, 97.

Zeitlang einer solchen Lebensweise unterwarf, dass er nichts anderes als eine rein animalische Kost und Wasser als Getränk verzehrte, und dass er während dieser Periode den Harn mit derselben Genauigkeit untersuchte. Darauf unterzog er sich eine Zeitlang einer rein vegetabilischen Diät, indem er nichts anderes verzehrte als Pflanzenstoffe. Während dieser beiden Perioden befand er sich vollkommen gleich wohl. Und in einer dritten Diät wurde von ihm nichts Stickstoffhaltiges genossen: die tägliche Nahrung bestand in 400 Grammen von einem Gemenge aus Zucker, Stärke, Gummi und 125 Grm. Mandelöl. Dies war eine Hungerkur, die, ungeachtet die tägliche Nahrung 53 Grammen Kohlenstoff mehr enthielt, wie die während der vorhergehenden Diäten, doch nicht ohne deutlich stattfindendes Unwohlsein länger als 3 Tage lang fortgesetzt werden konnte, die mit einem steten Gefühl von Hunger begleitet waren. Der Harn war rothbraun und wenig sauer, und er wurde schon nach 36 Stunden, und in einer Temperatur von $+14^0$ bis $+18^0$, deutlich alkalisch.

Ich stelle hier eine Harnanalyse von einer jeden dieser Lebensweisen zusammen:

	Kost		
	animalische	vegetabilische	stickstofffreie
Wasser	90,932	93,492	96,511
Harnstoff	5,379	2,569	1,108
Lithénsäure	0,141	0,098	0,054
Milchsäure	0,228	0,135	0,511
Milchsaure Salze	0,167	0,206	
Wasserextract	0,082	0,334	0,276
Alkoholextract	0,450	1,577	0,878

	Kost		
	animalische	vegetabilische	stickstofffreie
Schleim	0,009	0,010	0,011
Kochsalz und Salmiak	0,537	0,371	0,114
Schwefelsaure Salze .	1,151	0,723	0,298
Phosphorsaure Salze .	0,552	0,374	0,248
Phosphorsaure Erden	0,372	0,111	0,091

Der tägliche Abgang während der verschiedenen Arten von Kost war in Grammen folgender:

Kost	Harn-Rückstand	Harnstoff	Lithénsäure	Milchsäure und deren Salze	Extractive Stoffe
Gemengte	67,82	32,498	1,183	2,725	10,489
Nur animalische . .	87,44	53,198	1,478	2,167	5,196
Nur vegetabilische .	59,24	22,481	1,021	2,669	16,499
Stickstofffreie . . .	41,68	15,408	0,735	5,276	11,854

Je mehr die Probabilitäts-Physiologie in Mode kommt, desto grösseren Dank ist man denen schuldig, die auf der sichereren aber mühsamen Bahn der wahren Wissenschaft bleiben.

Harnstoff.

In Bezug auf eine Beobachtung von **Hagen**, dass der Harnstoff Salzsäuregas condensirt, hat **Erdmann***) dieselbe verfolgt und gefunden, dass trockner Harnstoff wasserfreies Salzsäuregas absorbirt, wodurch er sich erwärmt und zu einer blassgelben, öläbnlichen Masse schmilzt, welche, wenn man sie unter fortgesetztem Zuleiten des Gases in gelinder äusserer Wärme so lange geschmolzen erhält, als sie noch Gas absorbirt, und dann den Ueberschuss von dem Gas durch wasserfreie atmosphärische Luft wegführt, nach dem Erkalten eine strahlenförmig blättrige, krystalli-

*) Journ. f. pract. Ch. XXV, 506.

sirte Masse zurücklässt, die 37,5 Proc. Salzsäure und 63,5 Proc. Harnstoff enthält, entsprechend der Formel $C^2 H^2 N^2 O^2 + N H^4 Cl$. Sie zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und gibt dann Salzsäure ab. Von Wasser wird sie in Harnstoff und in Salzsäure zersetzt. Von wasserfreiem Alkohol wird sie aufgelöst, aber es schiesst nichts daraus an, auch wenn man den Alkohol warm und in geringer Menge anwendet. Eine Verdunstung des Alkohols im luftleeren Raume wurde nicht versucht.

Dieselbe Verbindung ist auch von Pelouze*) erhalten worden, der sie eben so zusammengesetzt fand, wie Erdmann. Pelouze hat ausserdem den Harnstoff betreffende Beobachtungen mitgetheilt, welche einige darüber gemachte Angaben widerlegen. Cap und Henry haben angegeben (Jahresb. 1840, S. 690), dass der Harnstoff mit Milchsäure, Hippursäure und mit Lithénsäure krystallisirende Verbindungen eingehe. Pelouze hat dieselben hervorzubringen gesucht, aber er hat mit keiner von diesen Säuren eine Verbindung erhalten können. Er hat es sehr wahrscheinlich gemacht, dass das, was jene Chemiker als Krystalle von diesen Salzen beschrieben haben, nichts anderes als Krystalle von freiem Harnstoff gewesen seien. Er hat gefunden, dass wenn man Harnstoff mit Salzen mengt, die Krystallwasser enthalten, dies von dem Harnstoff weggenommen wird, so dass er sich darin auflöst. Mit krystallisirtem schwefelsauren Natron erhält

*) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 65.

man einen Brei von wasserfreiem Glaubersalz und einer concentrirten Lösung von Harnstoff.

Salpetersaurer Harnstoff entwickelt bei + 140° ein Gemenge von 2 Vol. Kohlensäuregas und 1 Vol. Stickoxydulgas, während salpetersaures Ammoniak und freier Harnstoff zurückbleiben. In höherer Temperatur wird auch dieses Gemenge zersetzt: das salpetersaure Ammoniak auf seine Weise, und der Harnstoff in Kohlensäure und in Ammoniak, ohne dass dabei Cyanursäure entsteht, wovon wohl das aus dem salpetersauren Salz gebildete Wasser die Ursache ist. In der Masse werden kleine glänzende Schuppen von einer Säure gebildet, welche der Benzoësäure ähnlich ist, und sich schwer in Wasser auflöst, so dass sie dadurch von dem salpetersauren Ammoniak und von dem Harnstoff geschieden werden kann. Pelouze hält es wahrscheinlich, dass sie aus $C^2 H^6 N^2 O^4$ bestehe. Beim Sieden mit Kalihydrat gibt sie langsam Ammoniak ab. Sie fällt Bleiessig und eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak. Bei der Sublimation verflüchtigt sie sich ohne Rückstand, und sie veranlasst dabei die Bildung von sauren Destillations-Producten.

Omichmyl-oxyd.

Scharling*) hat eines Körpers aus Harn erwähnt, der zwar schon früher beobachtet, aber nicht auf die Weise ausgezogen worden ist.

Er läst den Harn frieren, nimmt das Eis heraus, und schüttelt den dadurch concentrirten nicht gefrorenen Rückstand mit Aether, mit dem er ihn 24 Stunden lang stehen lässt, worauf der Aether ab- und neuer Aether wieder aufgegossen

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLII, 265.



wird. Dies wird so lange wiederholt, als der Aether noch etwas auszieht. Nach der Abdestillirung des Aethers und nach der Behandlung des erhaltenen Rückstandes mit Wasser, welches zuerst kalt und dann warm angewandt wird, bleibt der Körper zurück, welchen Scharling in der Vermuthung, dass er ein ungemengter Körper sei, *Omichmyloxyd* nennt, von ὀμιχμα, Harn.

Zur völligen Reinigung wird er in kaustischer Lauge aufgelöst, die Lösung einige Augenblicke lang gekocht und dann wieder mit Schwefelsäure ausgefällt, wodurch er sich in Gestalt von braunen Flocken niederschlägt, die gut ausgewaschen werden, worauf man sie in Aether auflöst, die Lösung filtrirt und mit einigen Tropfen Wasser versetzt verdunsten lässt. Der Rückstand schmilzt in Wasser, wie ein gelbbraunes Oel und erstarrt beim Erkalten, wie ein Harz. Er besitzt einen bibergeilartigen Geruch, der in der Wärme urinös wird. Er löst sich in Alkohol und die Lösung röthet Lackmuspapier. Beim starken Erhitzen entzündet er sich und brennt mit leuchtender Flamme, und mit Zurücklassung einer unbedeutenden Menge von Asche.

Das Omichmyloxyd gibt durch die Behandlung mit einem Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure mehrere Metamorphosenproducte.

Chloromichmylharz wird bei einer rascheren Einwirkung gebildet. Es ist gelb, halb flüssig und enthält Chlor. Setzt man nachher die Einwirkung der Säure in einer Retorte fort, so destillirt mit der übergehenden Säure ein grüngelber, ölartiger Körper über, der nachher gelblich wird, und zuletzt, wenn die Masse concentrirter

geworden ist, entsteht eine rasche und starke wechselseitige Einwirkung. Die Masse bläht sich auf und Retorte und Vorlage erfüllen sich mit einem gelben Schaum und einem weissen Rauch, während in der Retorte eine poröse, harzige Kohle zurückbleibt.

Wird das in die Vorlage Uebergegangene mit Wasser ausgekocht, so scheidet sich aus der Lösung beim Erkalten eine kleine Menge von blättrigen Krystallen ab, die von einer eigenthümlichen Säure ausgemacht werden, welche Scharling *Chloromichmylsäure* nennt. Diese Säure ist flüchtig und der Benzoësäure ähnlich. Sie wurde in zu geringer Menge erhalten, um untersucht werden zu können. Scharling glaubt, dass sie dieselbe Säure sei, welche durch Destillation des Rückstandes von verdunstetem Harn mit Salpetersäure erhalten wird (Jahresb. 1843, S. 567), und die er nun analysirt und zusammengesetzt gefunden hat aus $C^{14}H^{10}Cl^{2}O^{4}$, d. h. $C^{14}H^{8}Cl^{2}O^{3} + \dot{H}$ oder Benzoësäure, worin 2 Atome Wasserstoff durch 2 Atome Chlor ersetzt sind.

Den grüngelben, ölähnlichen Körper, welcher gleichzeitig mit dieser Säure gebildet wird, nennt er *Nitrochloromichmyl*. Er hat 1,5 specif. Gewicht und einen durchdringenden Geruch, der die Augen reizt. Er ist löslich in Alkohol, wird aber dadurch zersetzt und die Lösung enthält salpetrigsaures Aethyloxyd. Wird er mit Wasser gekocht, so verwandelt er sich in Chloromichmylsäure, und in der Flüssigkeit löst sich Salzsäure auf. Durch Auflösen in Schwefelsäure und Destillation der Lösung erhält man, ausser Wasser, Salzsäure und ein wenig Chloromichmylsäure, einen öläh-

lichen Körper, das *Chloromichmyl*, der auch gebildet wird, wenn man Nitrochloromichmyl mit verdünnten Lösungen von kohlensaurem Kali und Natron behandelt.

Das Nitrochloromichmyl hat Eigenschaften einer gepaarten Salpetersäure und vereinigt sich mit kaustischen Alkalien zu schönen orangefarbenen Salzen. Es besteht nach Scharling's Vermuthung aus $C^{14}H^{8}Cl^{4}O^{2} + \ddot{\ddot{N}}$.

Das Chloromichmyl ist ein ölartiger indifferenter Körper, der unlöslich oder wenig löslich ist in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol. Beim gelinden Erhitzen gibt er Salzsäure und lässt einen harzähnlichen Körper zurück, welchen Scharling Omichmylharz nennt. Dieselbe Veränderung erleidet es, aber viel schwieriger, durch Kochen mit kohlensaurem Alkali. Mit Königswasser regenerirt er Nitrochloromichmyl und Chloromichmylsäure.

Im Uebrigen gibt Scharling an, dass er durch Destillation von Benzoësäure mit Königswasser eine Säure von derselben Zusammensetzung und Sättigungscapacität, wie die Chloromichmylsäure, erhalten habe, welche ausserdem auch mit Piria's Chlorosalicylsäure isomerisch ist.

Es ist klar, dass in allem diesem das Meiste noch unausgemittelt ist, aber es zeigt sich als ein sehr fruchtbarer Gegenstand für den, welcher darüber eine ausführliche Untersuchung vornehmen will.

Lithensäure in Harn von Hornvieh.

Brucke *) hat bemerkt, dass während der Verdunstung des Harns von Hornvieh das Gefäss,

*) Journ. f. pract. Chem. XXV, 254.

worin die Verdunstung geschieht, auf der Innenseite einen dünnen, graulichen Ueberzug bekommt, der leicht übersehen wird. Dieser Ueberzug ist Lithénsäure, welche er von drei verschiedenen Individuen erhielt. Dieselbe Beobachtung ist auch von Fownes*) gemacht worden.

Hippursäure. Garrod**) hat die im Jahresberichte 1843, S. 567, mitgetheilte Angabe bestätigt, dass Benzoësäure, wenn sie eingenommen wird, Hippursäure im Menschenharn hervorbringt. Aber er fand nicht Ure's Angabe bestätigt, dass dadurch die Harnsäure in dem Harn verschwinden sollte. Ganz dieselbe Erfahrung ist von Wöhler und Keller***) gemacht worden. Erdmann†) und Marchand haben nachher gefunden, dass auf diese Weise Zimmetsäure ganz dieselbe Verwandlung erleidet.

Fownes††) gibt als sichere Methode zur Entfernung des färbenden Stoffs in der Hippursäure an, dass man dieselbe in siedendem Wasser auflöst, in die noch siedende Auflösung Chlorgas einleitet, bis sie nach Chlor riecht und dann rasch filtrirt. Beim Erkalten setzt sich die Säure noch unrein ab. Man löst sie dann in einer Lauge von kohlensaurem Alkali, behandelt die Lösung zur Wegnahme der Farbe mit Knochenkohle, und fällt sie aus der filtrirten Flüssigkeit durch Salzsäure wieder aus. Die von Liebig

*) Phil. Mag. XXI, 383.
**) Das. XX, 501.
***) Poggend. Ann. LVI, 638.
†) Journ. f. pract. Chem. XXVI, 491.
††) Phil. Mag. XXI, 282.

angegebene, ältere Methode scheint aber doch viel einfacher und zweckmässiger zu sein.

Ueber das Kyestein oder den eigenthümlichen Stoff in der Urina gravidarum sind Untersuchungen von Stark*), welcher dasselbe *Gravidin* nennt, und von Kane und Griffit**) angestellt worden. Ihre Versuche legen dar, dass es ein albuminartiger Körper ist, über dessen Natur aus den damit angestellten Versuchen nichts geschlossen werden kann. Da er sich erst nach einigen Tagen zeigt und sich dann aus dem Harn absetzt, so sieht es wohl aus, als werde er durch einen Oxydationsprocess hervorgebracht, und als könne er sehr wohl Mulder's Bi- oder Trioxyprotein sein, besonders das letztere. Soviel kann mit Sicherheit gesagt werden, dass sich der frisch gelassene Harn bei Versuchen einem Harn ganz ähnlich verhält, welcher Albumin aufgelöst enthält.

Kyestein.

Kemp***) hat unter Liebig's Leitung den Schleim aus der Gallenblase eines Ochsen analysirt. Er wurde von der Galle abfiltrirt und von der Innenseite der Blase mit einem Platinmesser abgeschabt, dann durch Auswaschen mit Alkohol von Galle, und mit Aether von Fett befreit. Er war nach dem Trocknen dunkelolivengrün. (Reiner Gallenschleim ist nach meinen Versuchen gelblich und durchsichtig. Jener scheint Cholepyrrhin enthalten zu haben, welches beim Trocknen grün wird). Er gab 10,05 bis 10,02 Asche, deren

Schleim.

*) Pharm. Centralbl. 1842, S. 289.

**) Das. 1843, S. 111.

***) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 115.

reiben der Hüllen dieser Blasen während des Butterns der Milch das aufgeschlämmte Fett in Berührung kommt und sich zu Klumpen von Butter ansammelt. Dass die Buttermilch immer sauer wird, schreibt er der raschen Einwirkung des Butterfetts auf die in der Flüssigkeit aufgelösten Stoffe zu, vorher verhindert durch die Hülle, welche dasselbe umgab, und der während des Butterns vermehrten Berührungsfläche mit der Luft.

Butterfett. Bromeis*) hat eine sehr genaue Untersuchung über das Butterfett angestellt, welche zur Berichtigung dessen, was wir vorher darüber wussten, sehr wichtige Resultate herausgestellt hat. Er schüttelte die Butter mit + 80° warmem Wasser, bis dieses dadurch nicht mehr milchig wurde, sondern bis die letzte davon abgegossene Portion vollkommen klar abfloss. Dann liess er das klare gelbe Fett so langsam erkalten, dass das festere Fett sich in Körnern daraus absetzen konnte, worauf dasselbe in einer hydraulischen Presse von dem noch flüssigen Fett befreit wurde. Der Sicherheit wegen schmolz man das erstarrte und gepresste Fett wieder, liess es erkalten und presste es wieder aus. Das so erhaltene feste Fett war hart und spröde, und schmolz bei + 36°. Es löste sich in einem siedenden Gemenge von 2 Theilen Alkohol und 3 Th. Aether, und wurde daraus krystallisirt erhalten. Das Angeschossene wurde mit demselben Gemenge noch zweimal umkrystallisirt, dann ausgepresst, und mit Wasser gekocht, um allen Alkohol und Aether daraus

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLII, 46.

auszutreiben. Es war nun rein und hatte seinen Schmelzpunkt bei $+48^{\circ}$. Es war hart und spröde, ohne alle Merkmale von Krystallisation. Dieses Fett ist Margarin, d. h. margarinsaures Lipyloxyd, ohne Spur von Stearin.

Um zu diesem Resultat zu gelangen, wurde es verseift und die dadurch erhaltene fette Säure untersucht. Während der Verseifung entwickelte es einen widrigen Geruch nach frischer Butter oder altem Käse, und es wies dadurch aus, dass noch nicht alles Butyrin daraus abgeschieden worden war. Daher wurde die, nach beendigter Verseifung und Abscheidung erhaltene fette Säure mehrere Male wiederholt mit Wasser gekocht, welches die flüchtigen Säuren der Butter auflöst.

Nachdem dies geschehen war, versuchte Bromeis fractionirte Krystallisationen aus der Auflösung in siedendem Alkohol, und die erste Krystallisation mit der nachfolgenden zu vergleichen, besonders mit der letzten, weil, wenn die fette Säure noch aus mehreren gemengt gewesen wäre, die Mengungsproportion darin verschieden gewesen sein würde, und man also einen Unterschied in den Krystallen, sowohl in Betreff ihrer Zusammensetzung als auch in anderen Verhältnissen, hätte entdecken können. Aber es zeigte sich, dass sie vollkommen identisch waren. Nach derselben Weise untersuchte er das Natronsalz der Säure, indem er es mit weniger Alkohol kochte, als dieser auflösen konnte, und indem er das sich zuerst Auflösende mit dem sich zuletzt Auflösenden verglich; aber auch diese Vergleichung gab dasselbe Resultat. Die so geprüfte Säure wurde analysirt und gab ($C = 75{,}12$):

Wasser von flüchtigen fetten Säuren, bildete daraus ein Bleioxydsalz und löste dies in Aether auf, wobei das dasselbe begleitende margarinsaure Bleioxyd zurückblieb.

Das Bleisalz wurde dann zersetzt, die Säure von Neuem mit Bleioxyd verbunden, und der Sicherheit wegen wieder der Behandlung mit Aether unterworfen. Die von dem Bleioxyd durch Salzsäure abgeschiedene fette Säure ist flüssig und gelblich. Löst man sie in ihrer 20fachen Gewichtsmenge Alkohol und behandelt diese Lösung mit Thierkohle, so verliert sie die Farbe, und wird farblos wie Wasser.

Die Eigenschaften dieser neuen Säure sind noch nicht genauer studirt worden. Sie ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und in Aether, und gibt mit Basen Salze, die sich im Allgemeinen in Aether auflösen.

Sie besitzt eine grosse Neigung sich höher zu oxydiren. Sie absorbirt Sauerstoff aus der Luft, ohne dass Kohlensäuregas dabei entwickelt wird, und scheint dadurch in einen höheren Oxydationsgrad überzugehen, gleichwie wir im vorhergehenden gesehen haben, dass ähnliche auch aus anderen fetten Säuren hervorgebracht werden, wenn man sie in gelinder Wärme mit braunem Bleisuperoxyd behandelt. Aber die Verbindung mit mehr Sauerstoff, welche auf diese Weise hervorgebracht wird, ist noch nicht abgeschieden oder untersucht worden. Inzwischen ist dieser Umstand die Ursache, weshalb die Butterölsäure nicht frei von dieser Einmengung erhalten, so wie auch nicht durch Trocknen in der Luft von Wasser befreit wird. Aus diesem Grunde gehen die Analysen

der wasserhaltigen Säure zu sehr variirende Resultate, als dass sie zur Berechnung ihrer Zusammensetzung mit einiger Zuverlässigkeit angewandt werden konnten, wiewohl ihre Abweichung von der Zahl der gewöhlichen Oelsäure so bedeutend war, dass sie deutlich eine andere Säure ist. Inzwischen schienen die Analysen ihrer Salze bessere Resultate zu geben. Das durch doppelte Zersetzung von butterölsaurem Ammoniak und Chlorbarium bereitete Barytsalz gab bei 4 Versuchen 22,08 bis 22,57 Proc. Baryterde. Die Verbrennungsanalyse gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	58,89	34	59,61
Wasserstoff	8,89	60	8,73
Sauerstoff	10,07	4	9,33
Baryt	22,15	1	22,33

Der Kohlenstoffgehalt ist zu gering ausgefallen. Das Uebrige passet einigermassen zu der Formel.

In ihrem Natronsalz warden 10,66 Proc. Natron gefunden. Nach der Rechnung würde der Natrongehalt = 10,51 sein.

Das butterölsaure Aethyloxyd, ein dünnflüssiges, farbloses Liquidum, ohne besonderen Geruch und Geschmack, wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	74,52	38	75,291
Wasserstoff	11,52	70	11,522
Sauerstoff	13,96	5	13,187

In allen diesen Analysen fiel der Kohlenstoffgehalt zu klein aus; aber da die Säure die Eigenschaft besitzt, sich in der Luft höher zu oxy-

diren, so dürfte es wohl schwerlich möglich sein, das Präparat frei von dem höher oxydirten Theil zu bekommen, wofern es nicht in Zukunft gelingen sollte, die Salze der höher oxydirten Säure von denen der unveränderten Säure zu scheiden.

Die Analysen der wasserhaltigen Säure haben alle einen Ueberschuss an Wasserstoff gegeben, bei 8 Analysen variirend zwischen 11,58 und 12,57 Proc. Dies schreibt Bromeis dem Umstande zu, dass sich durch Chlorcalcium nicht alles fremde Wasser aus der Säure entfernen lässt, und sucht dies dadurch zu beweisen, dass wenn man eine bestimmte Gewichtsmenge von der Säure mit einem bestimmten Gewicht Bleioxyd vermischt, und das Gemenge erhitzt, bis ihre Vereinigung stattgefunden hat, das Bleioxyd mehr Wasser aus der Säure austreibt, als nach der Rechnung darin enthalten sein sollte. Dies mag sich so verhalten oder nicht, aber es erklärt nicht den Ueberschuss an Wasserstoff, denn das Wasser enthält nicht mehr als 11,09 Proc., die Säure aber über 11,58 Proc. Wasserstoff. Je wasserhaltiger also die Säure wird, desto geringer muss ihr Wasserstoffgehalt ausfallen. Ist sie nach der angegebenen Formel zusammengesetzt, so besteht sie aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	34	74,226
Wasserstoff	62	11,246
Sauerstoff	5	14,531,

$= \dot{H} + C^{34} H^{60} O^{4}$. Aber gerade der Umstand, dass die wasserhaltige Säure, welche Bromeis mit aller Vorsicht bereitet hatte, um sie gegen eine grössere Veränderung durch den Einfluss der Luft zu schützen, so viel Wasserstoff mehr

enthält, weist aus, dass wir noch weit entfernt sind, mit der Zusammensetzung aufs Reine gekommen zu sein, weshalb ich mir die Erlaubniss nehme, den ausgezeichneten Entdecker derselben aufzufordern, die Untersuchung über diese Säure nicht eher aufzugeben, als bis das Zusammensetzungsverhältniss richtig klar geworden ist.

Buttersäure.

Chevreul's Analyse der Buttersäure führte zu einem Resultat, wonach diese Säure aus $C^8 H^{11} O^5$ bestehen würde. Dies veranlasste Bromeis auch diese Säure zu analysiren, um zu erfahren, ob die Anzahl von Wasserstoffatomen = 10 oder 12 ist. Er wählte zur Analyse das Barytsalz und fand dieses zusammengesetzt aus (C = 75,12):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	31,021	8	31,094
Wasserstoff	4,002	12	3,874
Sauerstoff	15,597	3	15,522
Baryterde	49,380	1	49,510.

Es ist also klar, dass die wasserfreie Buttersäure = $C^8 H^{12} O^3$ und die flüssige = $\dot{H} + C^8 H^{12} O^3$ ist.

Durch Bestimmung der verschiedenen Quantität von Margarinsäure, Butterölsäure und Buttersäure, welche aus dem Butterfett erhalten werden, bestimmt er die Zusammensetzung der Butter zu:

Margarin	68
Butterelain	30
Butyrin	2.

Die relativen Quantitäten dieser Fettarten können aber nicht als unveränderlich angesehen werden, sondern sie variiren deutlich nach ungleichem

Futter und anderen Umständen, welche einen Einfluss auf die milchgebende Kuh haben.

Allantoin.

Pelouze*) hat einige Untersuchungen über das Allantoin mitgetheilt. Durch Behandlung mit Salpetersäure oder Salzsäure verwandelt es sich in Harnstoff und eine eigenthümliche Säure, welche Pelouze *Allantursäure nennt*. Wird die Lösung in Salpetersäure im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol behandelt, so löst dieser salpetersaures Ammoniumoxyd und Harnstoff auf, während die Allantursäure ungelöst zurückbleibt. Diese Säure besteht aus $C^{10} H^{14} N^{8} O^{9}$. Sie entsteht dadurch, dass sich aus 3 Atomen Allantoin mit 4 Atomen Wasser, 2 Atome Harnstoff und 2 Atome Allantursäure bilden, wie folgende Uebersicht ausweist.

3 Atome Allantoin

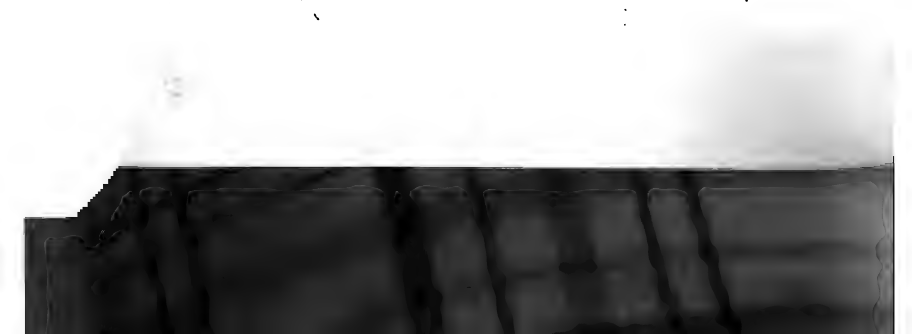
$(C^{8}H^{12}N^{9}O^{6}) + 4\dot{H} = 24C + 44H + 24N + 22O$
2 At. Harnstoff $= 4C + 16H + 8N + 4O$
2 At. Allantursäure $= 20C + 28H + 16N + 18O$
$= 24C + 44H + 24N + 22O.$

Man kann diese Säure auch zusammengesetzt betrachten aus 2 At. Lithénsäure ($= C^{5}H^{4}N^{4}O^{5}$), verbunden mit 3 Atomen Wasser.

Diese Säure ist nicht flüchtig, sondern sie wird durch trockne Destillation unter Entwicklung von Blausäure zerstört. Sie löst sich leicht in Wasser und hat einen wenig sauren Geschmack.

Sie ist schon vor Pelouze von Christian Gmelin hervorgebracht worden, der aber keine Beschreibung davon mitgetheilt und ihr auch kei-

*) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 70.



nen Namen gegeben hat. Sie bildet sich nach Pelouze, wenn man sowohl Lithénsäure als auch Allantoin mit Bleisuperoxyd im Ueberschuss, oder wenn man sie mit Chlor oder Salpetersäure behandelt. Das Bleisuperoxyd verwandelt das Allantoin auch in der Kälte in Allantursäure und in Harnstoff. Das Allantoin wird durch Erhitzen mit Wasser unter höherem Druck in diese Säure und in kohlensaures Ammoniak verwandelt. Wir müssen hoffen, dass der ausgezeichnete Chemiker, welcher diese Beobachtungen mitgetheilt hat, diesen Gegenstand nicht in diesem gegenwärtigen, halberforschten Zustande lässt.

Krankheits-Producte. Ranula.

L. Gmelin*) hat die Flüssigkeit aus einer Ranula untersucht (Vergl. Jahresb. 1842, S. 553). Sie war zähflüssig wie Schleim und enthielt 97,34 Proc. Wasser, 2,02 Proc. von einem Albumin, welches einem aufgequollenen Schleim ähnlicher war als Albumin, eine Spur von Fett, Kochsalz und extractartige Stoffe, welches theils nur in Wasser und theils sowohl in Wasser als auch in Alkohol löslich waren, zusammen 0,64 von einem Procent. Sie war also sehr verschieden vom Speichel.

Gichtknoten.

Marchand**) hat einen Gichtknoten aus einem Kniegelenk analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Lithénsaurem Natron .	34,20
Lithénsaurem Kalk . .	2,12
Kohlensaur. Ammoniak	7,86
Kochsalz	14,12

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI, 301.

**) Journ. f. pr. Ch. XXVII, 95.

man es abnimmt. Dies wird *blanker Leberthran* (Oleum jecoris Aselli flavum) genannt. Darauf wird die Lebermasse noch einige Zeit sich selbst überlassen, während der sich noch mehr von dem Oel abscheidet, welches *braunblanker Leberthran* (Ol. j. A. subfuscum) genannt wird. Hierauf kocht man den Leber-Rückstand mit Wasser, wodurch sich auf diesem noch mehr Oel abscheidet, welches abgenommen und brauner Leberthran (Ol. j. A. fuscum s. nigrum) genannt wird. Alle diese Sorten von Leberthran wurden direct von Bergen erhalten und von De Jongh analysirt.

Seine Methode bestand darin, dass er zunächst mit Wasser alles darin lösliche aus dem Thran auszog, was dann besonders analysirt und hauptsächlich aus Bestandtheilen von der Galle bestehend gefunden wurde. Darauf wurde das übrig gebliebene Oel verseift, und die dadurch gebildeten fetten Säuren und das Glycerin besonders untersucht, so wie auch die Stoffe, welche sich dabei gleichzeitig abschieden.

Schwefel und Phosphor wurden durch Zerstörung des Oels mit Salpetersäure bestimmt, wozu es erforderlich war, dass man nur kleine Quantitäten von dem Oel nach einander zu der Säure setzte, und die Säure nach beendigter Einwirkung erkalten liess, ehe eine neue Portion von dem Oel hinzugefügt wurde, und die Operation musste 10 bis 12 Tage lang unterhalten werden. — In Betreff der übrigen, sehr interessanten Einzelheiten dieser schönen analytischen Arbeit muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Die procentischen Resultate dieser Analysen umfasst die folgende tabellarische Uebersicht:



	100 Th. enthalten		
	Brauner Leberthran	Braunblanker L.	Blanker L.
Oelsäure mit Gaduin u. zwei nicht untersuchten Stoffen . . .	69,78500	71,75700	74,03300
Margarinsäure	16,14500	15,42100	11,75700
Glycerin	9,71100	9,07300	10,17700
Buttersäure	0,15875	——	0,07436
Essigsäure	0,12506	——	0,04571
Fellinsäure u. Cholinsäure, verunreinigt durch ein wenig Fett	0,29900	0,06200	0,04300
Bilifulvin und Bilifellinsäure mit ein Paar unbestimmten Stoffen	0,87600	0,44500	0,26300
Ein eigenthümlicher Stoff löslich in Alkohol von 30°	0,03800	0,01300	0,00600
Ein in Wasser, Alkohol u. Aether löslicher Stoff	0,00500	0,00200	0,00100
Jod	0,02950	0,04060	0,03740
Chlor mit wenig Brom . . .	0,08400	0,15880	0,14880
Phosphorsäure	0,05365	0,08790	0,09133
Schwefelsäure	0,01010	0,08595	0,07100
Phosphor	0,00754	0,01136	0,02125
Kalkerde	0,08170	0,16780	0,15150
Talkerde	0,00380	0,01230	0,00880
Natron	0,01790	0,06810	0,05540
Verlust	2,56900	2,60319	3,00943

In dem braunen Leberthran wurde eine Spur von Eisenoxyd gefunden.

Die braune Farbe des Thrans hängt von einem Körper ab, der in allen Sorten davon enthalten ist, der aber von Anfang an gelb ist, und durch den Einfluss der Luft immer mehr braun gefärbt wird. Dieser Körper folgt der Oelsäure, auch wenn man ihre Verbindung mit Bleioxyd in Aether

und dann einen eigenthümlichen thranartigen Geruch annimmt; zuletzt bleibt eine Spur von Asche zurück. Er gibt bei der trocknen Destillation keine Spur von Ammoniak. Ob er auf Lackmus sauer reagirt, ist nicht angegeben worden. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol von 0,87 und in Aether, aber nach dem Verdunsten der Lösung bis zur Trockne, ist er nicht mehr vollkommen wieder auflöslich. Er ist hart, zerspringt in glänzende und durchscheinende Stücke, welche ein rothbraunes Pulver geben. Er löst sich nicht in verdünnten Säuren, wird von concentrirter Schwefelsäure in gelinder Wärme mit blutrother Farbe aufgelöst und aus dieser Lösung sowohl durch Wasser als auch durch genaue Sättigung der Säure mit Alkali wieder niedergeschlagen. Salpetersäure löst ihn in mässiger Wärme nicht auf. Fein zertheilt und in Wasser aufgeschlämmt, wird seine Farbe durch eingeleitetes Chlorgas gebleicht. Von Alkalien wird er mit rothgelber Farbe aufgelöst. Bei der Analyse wurde er zusammengesetzt gefunden aus ($C = 75,13$):

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	68,456	35	68,896
Wasserstoff	7,506	46	7,521
Sauerstoff	24,038	9	13,583.

Durch drei Analysen des aus einer jeden Thransorte bereiteten Bleisalzes und eine Analyse des Silbersalzes wurde, wenn $\dot{R}$ das Metalloxyd bedeutet, die Formel $= \dot{R} + C^{35} H^{44} O^{8}$ erhalten, woraus folgt, dass die Formel für das Gadnin $= \dot{H} + C^{35} H^{44} O^{8}$ ist.

Der braune, in Alkohol und Aether unlösliche Körper, welcher durch Verdunstung der Gaduinlösungen und Trocknen des Rückstandes bei + 100° erhalten wurde, ist dunkelbraun, fast schwarz, glänzend, gibt ein rothbraunes Pulver, verbrennt mit Flamme, riecht dabei anfangs nach Essigsäure und nachher thranähnlich, ganz so wie Gaduin. Er ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und in Säuren, und er verwandelt sich durch siedende Schwefelsäure in ein kohlschwarzes Pulver. Concentrirte Säure löst ihn in der Wärme auf und Wasser scheidet ihn in Flocken wieder daraus ab. Mit Alkali vereinigt er sich zu rothbraunen Auflösungen.

Er wurde nach dem Trocknen bei + 110° analysirt und gab (C = 75,12):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	65,43	39	65,774
Wasserstoff	7,04	52	7,285
Sauerstoff	27,53	12	26,941

Bei einer anderen Analyse fiel der Wasserstoffgehalt zu 7,09 aus.

Es ist also klar, dass das berechnete Resultat nicht mit dem gefundenen übereinstimmt, denn ¼ Procent Wasserstoff zu wenig ist ein weit grösserer Fehler, als bei einer gut gemachten Analyse stattfinden darf.

De Jongh hat nicht versucht, eine von den Verbindungen dieses Körpers mit Basen zu analysiren, welche so leicht hätten hervorgebracht werden können mit Hülfe seiner gesättigten Verbindung mit Ammoniak.

Als dieser Körper bei + 140° getrocknet wurde, entwichen saure Dämpfe, durch welche Lackmus-

papier geröthet wurde. Die hierbei zurückbleibende Portion wurde analysirt und nach seiner Berechnung mit dem Gaduin gleich zusammengesetzt gefunden, nämlich $= C^{35} H^{46} O^{9}$. Bei einer Vergleichung dieser Analyse ergibt sich aber, dass auch das so Getrocknete ¼ Procent Wasserstoff zu wenig enthielt, um damit überein stimmen zu können.

De Jongh, welcher seine Aufmerksamkeit nicht auf diese Abweichung richtete, glaubt, dass der braune in Alkohol unlösliche Körper durchs Trocknen bei $+ 140^{0}$ ein Atom wasserfreie Essigsäure verloren habe, denn

1 Atom Gaduin	=	35C + 46H + 9O
1 Atom Essigsäure	=	4C + 6H + 3O
geben zusammen	=	39C + 52H + 12O.

Aber gegen diese Ansicht streitet 1) dass sie nicht mit dem analytischen Resultate übereinstimmt, und 2) dass 1 Atom wasserfreie Essigsäure nicht weggeht, ohne entweder mit Wasser verbunden zu sein, oder ohne in dem Rückstande eine Veränderung durch dessen Zersetzung in andere Producte, z. B. in Kohlensäure und Aceton hervorgebracht zu haben.

In welchem Grade das bei $+ 140^{0}$ Getrocknete die Eigenschaften des wiederhergestellten Gaduins besass, ist nicht angegeben worden. Ich habe mich bei der Untersuchung dieses Körpers besonders aufgehalten, weil er meiner Meinung nach eine grosse Aufmerksamkeit verdient. Beim Durchlesen der damit angestellten Versuche habe ich eine so grosse Aehnlichkeit in seinen Verhältnissen mit der Bilifulvinsäure in der Galle

gefunden, dass ich grosse Veranlassung habe zu vermuthen, dass De Jongh's Gaduin die ursprüngliche Bilifulvinsäure sein dürfte, und dass der rothbraune, in Alkohol und in Wasser unlösliche Körper, welchen ich aus dem Bilifulvin nach vielen und langen Processen zu seiner Abscheidung erhielt, vielleicht der braune Körper gewesen ist, in welchen das Gaduin durch wiederholte Abdunstungen verwandelt wird. Die Wissenschaft würde dem verdienstvollen Verfasser gewiss sehr verbunden werden, wenn er von diesem Gesichtspunkte aus diesen Körper einer genaueren Untersuchung unterwerfen wollte.

De Jongh erkannte die flüchtigen Säuren des Leberthrans für Buttersäure und Essigsäure. Er schied sie auf gewöhnliche Weise aus dem verseiften Fett durch Destillation ab, sättigte das Destillat mit Baryterde und verdunstete bis zur Trockne. Von dem zurückgebliebenen Salz war ein Theil in wasserfreiem Alkohol löslich und ein anderer Theil nicht. Der erstere wurde durch Verbrennung analysirt, und zwei damit ausgeführte Analysen stimmten mit der Formel $\dot{Ba}+C^8H^{12}O^3+\dot{H}$ überein; die Analyse eines sauren Barytsalzes gab $\dot{Ba}+2C^8H^{12}O^3+6\dot{H}$. Das in dem Alkohol ungelöste Salz wurde in Betreff seiner Eigenschaften und Zusammensetzung mit essigsaurer Baryterde übereinstimmend gefunden. — De Jongh äussert die Vermuthung, dass sich die Säure aus dem Delphinfett auf ähnliche Weise in Buttersäure und in Essigsäure dürfte theilen lassen. Dies möchte übereilt sein. Chevreul, der einen anerkannten Namen wegen der Genauigkeit in seinen Angaben hat, fand nach dem alten Atomgewicht des Koh-

denstoffs 65 Proc. Kohlenstoff in der wasserfreien Phocensäure; die Buttersäure enthält nach demselben Atomgewicht 62 Proc., und die Essigsäure nur 47½ Proc. Kohlenstoff; demnach enthält ein Gemenge von beiden noch weniger Kohlenstoff als die Buttersäure allein. — Im Uebrigen ist die Aehnlichkeit zwischen den Salzen der Phocensäure und der Buttersäure so gross, dass sie wohl eine erneuerte Untersuchung der ersteren, so wie sie aus dem Fett von Delphinus Globiceps erhalten wird, veranlassen dürfte.

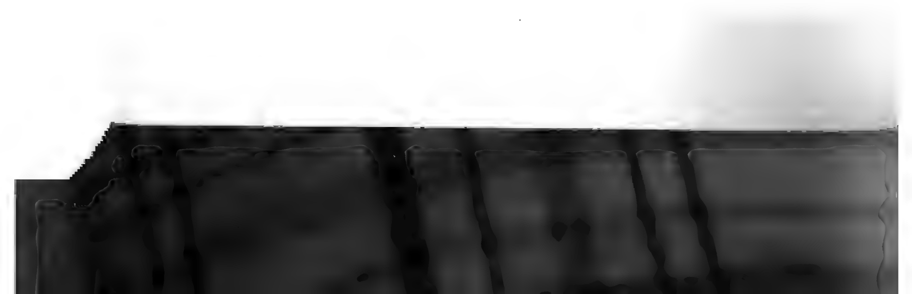
Das Vorkommen der Essigsäure in dem Fett des Leberthrans in einer solchen Form, dass sie sich durch Wasser nicht daraus ausziehen lässt, ist in so fern merkwürdig, als sie eine Fettart von essigsaurem Lipyloxyd vorauszusetzen scheint.

Lithofellinsäure.

Hankel *) und Heumann **) haben gezeigt, dass die Lithofellinsäure (Jahresb. 1843, S. 576.) von sogenannten Bezoaren herrührt, deren Masse hauptsächlich davon ausgemacht wird, und dass die Darmconcretionen, welche Göbel und Wöhler analysirt haben, so weit man aus deren Beschreibung urtheilen kann, auch Bezoare gewesen sind. Diese sind Darmconcretionen und Hankel fand in zwei von ihm untersuchten einen Kern von einer Frucht, die von einer Acacia herzurühren schien. Sie konnten also auf keine Weise als Gallensteine betrachtet werden. Aus diesem Grunde schlägt Hankel vor, den Namen der Säure in *Benzoarsäure* umzuändern, was ich für sehr zweckmässig halte, auch wenn

*) Poggend. Ann. LV, 481.

**) Annal. de Ch. u. Pharm. XLI, 363.



sich diese Steine aus Bestandtheilen der während des Durchgangs durch den Darm bilden, was wohl aus der grossen Analogie, ehe diese Säure mit den übrigen harzähnli Säuren besitzt, die durch Metamorphose der (entstehen, vermuthet werden kann.

Lawrence Smith*) hat eine sehr scl Arbeit über das Cetin (den vollkommen gere ten Sperma Ceti) mitgetheilt, aus der eine einfachere Zusammensetzung desselben hervor, als man vermuthet hatte. Man betrachtete selbe nach Chevreul's und Dumas's V ehen als margarinsaures und ölsaures Ae Smith's Versuche legen dar, dass es keine diesen Säuren enthält, sondern dass es A ist, verbunden mit einer einzigen Säure, we nicht Margarinsäure ist, wiewohl sie mit di viel Aehnlichkeit hat. Richtig reines Cetin bei der Verseifung keine Spur von einer fl gen fetten Säure, und es bringt bei der De lation keine Fettsäure und auch kein Acro hervor.

Ich übergehe die Einzelheiten seiner V suche, welche im Ganzen keine andere sind, Chevreul zur Reinigung des Cetins und mas zur Scheidung der Bestandtheile desse anwandte. Die fette Säure, welche das C enthält, nennt Smith *Acide etalique*. Uebei stimmender mit der Herleitung der Namen die fetten Säuren ist es, wenn man sie *C säure* nennt, welchen Namen ich in der sch dischen Nomenklatur anwenden will.

*) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 40.

tinsäure und Ceten Producte der Metamorphose durch Wärme sind. Dies ist in so fern richtig, als in dem Cetin weder wasserhaltige Cetinsäure noch wasserhaltiges Aethal enthalten ist; aber seiner Meinung nach sind sie darin auch nicht im wasserfreien Zustande enthalten. Ich halte die Gründe, welche er für diese Ansicht anführt, für nicht so wichtig, um hier angeführt zu werden.

Die Cetinsäure ist inzwischen nicht neu, sie ist schon früher von Dumas (Jahresb. 1842, S. 560) dargestellt worden. Aber derselbe erhielt sie durch starkes Erhitzen des Aethals mit einem mit Kalk gemengten Kalihydrat; er gab ihre Zusammensetzung richtig an, und nannte sie ebenfalls Aethalsäure. Das wasserhaltige Aethal $= C^{32}H^{68}O^{2}$, verliert durch diese Reaction 6 Atome Wasserstoff und zersetzt 1 Atom Wasser, unter Entwickelung von 8 Atomen Wasserstoff als Wasserstoffgas, worauf $C^{32}H^{62}O^{3}$ mit dem Kali verbunden übrig bleibt. Durch die Aehnlichkeit in der procentischen Zusammensetzung mit der Margarinsäure wurde ich am angeführten Orte zur Aeusserung der Vermuthung geführt, dass sie Margarinsäure wäre, was sich nun als unrichtig herausgestellt hat.

Smith versuchte das Cetin der Einwirkung von siedender Salpetersäure auszusetzen, und setzte sie fort, so lange sich noch eine Zersetzung der Salpetersäure zeigte. Das Endproduct davon war eine krystallisirende Säure, deren Zusammensetzung und Verhältnisse mit denen der Adipinsäure (Jahresb. 1842, S. 309) übereinstimmten.

Stenhouse *) hat ebenfalls Verbrennungs-
lysen mit dem Cetin angestellt, wobei es i
gelungen zu sein scheint, den Kohlenstoffg
völlig zu verbrennen, und bei allen Versu
bekam er über 34 Proc. Wasserstoff.

Derselbe hat auch das Aethal analysirt
dabei ebenfalls variirende Zahlen erhalten,
che aber mit der Formel übereinstimmen, die
Chevreul's und Dumas's Analysen berec
worden ist, nämlich $= C^{32}H^{68}O^{2}$. Es ist
Dumas's Untersuchungen bekannt, dass ders
das Aethal als die Base im Sperma Ceti mit 1 A
Wasser verbunden betrachtet $= C^{32}H^{66}O +$
Aber das Aethal ist eben so wenig diese Ba
wie Glycerin Lipyloxydhydrat oder Alkohol
thyloxydhydrat ist. Die Base im Cetin ist
Körper für sich, den wir noch nicht isolirt
gestellt haben, und Aethal ist ebenfalls ein K
per für sich, der fettartig neutral und unver
bar mit Säuren ist, und aus dem sich durch
dere Oxyde kein chemisch gebundenes Was
abscheiden lässt. Wenn es nicht zu irri
Begriffen führen soll, kann man nicht für be
einerlei Benennung anwenden. Ich schlage
her hier, gleichwie S. 404 bei den Betrachtun
über die Base in den fetten Oelen, vor,
Base im Cetin einen eigenen Namen zu geb
und da wir schon für die meisten Basen die
Art die Namen von griechischen Wörtern her
leitet haben, z. B. Methyl, Oenyl, Lipyl, so v
ich $C^{32}H^{66}$ *Ketyl*, von κητος, Cetus, und
Base *Ketyloxyd* nennen. Der wissenschaftli

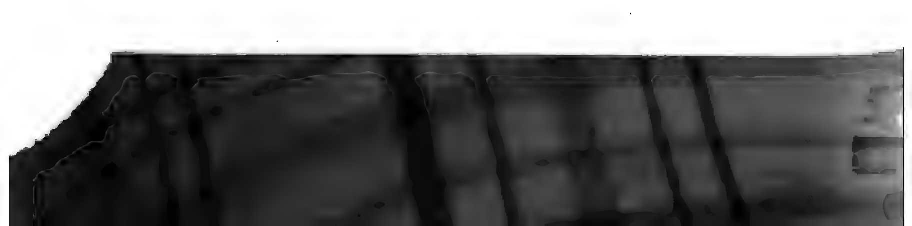
*) Phil. Mag. XX, 271.

Name für das Cetin wird *cetinsaures Ketyloxyd*. Wird das Ketyloxyd durch Kalihydrat von der Säure abgeschieden, so vereinigen sich die Bestandtheile von 1 Atom Wasser mit 1 Atom von dem Oxyd zu $C^{32}H^{68}O^{2}$, welches Aethal ist, ganz so wie 1 Atom Aethyloxyd, $C^{4}H^{10}O$, in dem Augenblicke seiner Abscheidung mit den Bestandtheilen von 1 Atom Wasser zusammentritt zu $C^{4}H^{12}O^{2}$, welches Alkohol ist. Dies ist auch der Grund, weshalb Dumas das Aethal zu den Alkoholarten zählt.

Aethal mit Kohlensulfid.

Ein interessanter neuer Beweiss für die Analogie mit Alkohol ist von De la Provostaye*) und Desains dargelegt worden, indem sie gezeigt haben, dass es sich zu Kohlensulfid ganz so verhält, wie Alkohol in den von Zeise beschriebenen Xanthaten. Wird Aethal in Kohlensulfid aufgelöst, bis dieses damit gesättigt worden ist, so erhält man ein farbloses, durchsichtiges Liquidum. Wirft man in dieses feines Pulver von Kalihydrat, so fängt dies sogleich an darauf einzuwirken, was nach ein paar Stunden beendigt ist. Die Proportionen sind nicht angegeben worden. Man erhält eine breiförmige Masse, die mit ihrer 3 bis 4fachen Volummenge Alkohol gemengt und in einem verschlossenen Gefäss mit der Vorsicht erhitzt wird, dass sie nicht ins Sieden kommt. Die heisse klare Lösung wird dann von einem dicken, rothbraunen, schweren, alkalischen Liquidum, welches noch nicht untersucht worden ist, abgegossen, worauf sie beim Erkalten ein Salz in leichten Härchen absetzt,

*) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 494.



welches mit wenig kaltem Alkohol und darauf mit Aether abgewaschen, und durch Auflösen in wenigem siedendem wasserfreien Alkohol und Erkalten der Lösung umkrystallisirt wird. Das so erhaltene Salz wurde mit vieler Sorgfalt analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	57,00	34	57,18
Wasserstoff	9,29	64	9,26
Schwefel	18,04	4	18,04
Sauerstoff	2,31	1	2,23
Kali	13,36	1	13,29.

Es besteht aus $\dot{K}\overset{\prime\prime}{\dot{C}} + C^{32}H^{64}O\overset{\prime\prime}{\dot{C}}$, d. h. es würde, wenn das Ketyloxyd darin gegen Aethyloxyd ausgewechselt wird, Zeise's Kali-Xanthat sein.

Das Kali-Ketyloxyd-Sulfocarbonat ist weiss, geruch- und geschmacklos, fettig anzufühlen, schwerlöslich in kaltem Alkohol und sehr hygroscopisch. Es lässt sich jedoch schwierig mit Wasser durchfeuchten, wodurch es allmälig zersetzt wird unter Abscheidung von Aethal, welches anfangs röthlich ist aber nachher weiss wird. Beim Erhitzen schmilzt es, riecht dabei anfangs knoblauchartig, darauf nach Kohlensulfid und zuletzt nach Aethal. Es kann entzündet werden und lässt nach dem Verbrennen einen kohligen Rückstand, welcher Schwefelkalium enthält. Seine Lösung in Alkohol hat einen Stich ins Gelbe und gibt mit Salzen von Erden und Metalloxyden Niederschläge, welche den entsprechenden Xanthaten ähnlich sind, aber sie fällt nicht, wie die von Kali-Aethyloxyd-Sulfocarbonat, eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd. Wird es mit einer

Säure vermischt, so vereinigt sich diese mit dem Kali, das Aethal wird frei und von dem Kohlensulfid geschieden. Mit zu Pulver geriebenem Barythydrat wird auf ähnliche Weise, wie mit dem Kalisalze ein gelatinöses Barytsalz erhalten. Mit essigsaurem Bleioxyd wird ein weisser voluminöser Niederschlag gebildet, der sich nach ein oder zwei Tagen schwärzt. Zinnsalze geben einen weissen gelatinösen Niederschlag. Quecksilberchlorid gibt einen weissen Niederschlag, der bald nachher gelb und verändert wird. Salpetersaures Silberoxyd bildet einen schön gelben Niederschlag, der in wenig Augenblicken braun und nachher schwarz wird, auch im Dunkeln. Diese Verbindungen sind also den Xanthaten ähnlich, aber sie haben weit weniger Dauerhaftigkeit, wie diese.

Cetin mit Salpetersäure.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Cetin sind unter Liebig's Leitung von Radcliff *) Versuche angestellt worden. Er fand, dass wenn man Wallrath in einer Retorte mit mässig starker Salpetersäure geschmolzen erhält, ohne zu kochen, die Zersetzung langsam aber sicher geschieht. Die Salpetersäure destillirt nicht über, sondern es geht nur Wasser über, gemengt mit einer öläbnlichen flüchtigen Säure, welche er in zu kleiner Menge erhielt, um sie untersuchen zu können, von der er aber vermuthet, dass sie Oenanthylsäure (Azoleinsäure) sei. Der Wallrath wird deutlich verändert, aber nicht aufgelöst. Nachdem die Einwirkung zwischen Säure und Wallrath ein paar Tage fortgedauert hat, enthält die flüssige Säure Bernsteinsäure, die durch

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLIII, 349.

Verdunstung daraus krystallisirt erhalten werden kann. Aus der concentrirten Mutterlauge, aus welcher keine Bernsteinsäure mehr anschiesst, erhält man eine körnig angeschossene Säure in Menge, und diese ist Pimelinsäure.

Durch eine noch weiter getriebene Einwirkung bekommt man eine andere, in Wasser leicht lösliche Säure, welche in durchsichtigen, blumenkohlähnlichen Krystallen anschiesst. Diese Säure wurde aus $C^6H^{10}O^4$, zusammengesetzt gefunden und sättigte 1 Atom Silberoxyd. Aber eine völlig beendigte Untersuchung davon ist noch nicht mitgetheilt worden.

Meteorschleim.

Mulder*) hat die schleimige Substanz untersucht, welche zuweilen des Morgens auf dem Rasen gefunden wird und deren Ursprung unbekannt ist; man hat sie bald für eine durch den Thau aufgequollene Tremella, bald für eine herabgefallene Sternschnuppe gehalten, und im Uebrigen sehr verschiedene Meinungen darüber angegeben. Mulder's Versuche setzen es ausser allem Zweifel, dass sie ein Thierschleim ist, durch Wasser im höchsten Grade aufgequollen, so dass der feste Schleim darin nur einen sehr kleinen Theil ausmacht. Er fand darin Knochenerde, eine Spur von Protein, wenig milchsaures Natron und Kochsalz. Der Schleim wurde durch Verbrennung analysirt und gab:

Kohlenstoff	50,53	51,03
Wasserstoff	6,53	6,77
Stickstoff	9,27	9,58
Sauerstoff	33,67	32,62.

*) Scheik. Oederzoek. I, 34.

Mulders Meinung über ihren Ursprung ist, dass sie in Wasser aufgequollener Schleim aus dem Eileiter von Fröschen sei.

Luft in Eiern. Von einigen Chemikern ist angegeben worden, dass die Luft in den Eiern weniger reich an Sauerstoffgas sei, als die gewöhnliche atmosphärische. Hierüber hat Wöhler *) Versuche mitgetheilt, welche ausweisen, dass dies nicht der Fall ist, wie dies auch eine sehr natürliche Folge der Diffusion der Gase durch die Schale und durch die Eihaut zu sein scheint. Dagegen schien die Luft in Eiern wenige Augenblicke nach dem Legen nicht mehr als ungefähr 18 Proc. Sauerstoffgas zu enthalten.

Sauerstoffgas-Entwickelung von Infusorien. Wöhler **) hat einen schleimigen Körper beschrieben, welcher sich in dem concentrirten Salzwasser auf dem Salzwerke zu Rodenberg in Hessen, während der Sommer-Monate bildet, und welcher den Boden der Behälter ½ Zoll hoch bedeckt. Er ist graugelb gefärbt und füllt sich mit grossen Luftblasen, welche bis zu 51 Proc. Sauerstoffgas auf 49 Proc. Stickgas enthalten. Unter dem Mikroscope sieht man, dass dieser Schleim aus unzähligen Infusionsthieren besteht, die nach Ehrenberg Frustula salina sind, nebst anderen Bacillarien. Der Schleim im Ganzen enthält Stickstoff. Dies ist also eine Zugabe zu den in einem vorhergehenden Jahresberichte mitgetheilten Beobachtungen von Morren, wo es jedoch aussieht, als hätte die Sauerstoffgas-Entwickelung aus dem Blattgrün durch Sonnenlicht stattgefun-

---

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI, 121.

**) Poggend. Ann. LVII, 308.

den, während sie hier von den Thieren he rühren scheint.

Spallanzani hatte bemerkt, dass einige kl Thiere, die den Entomazoen angehören, und ' che er Ratiferen und Tardigraden nannte, bei tr nem Wetter vollkommen austrocknen mit Ver ihrer Form und aller Merkmahle von Leben, sie aber durch Befeuchten mit Wasser wieder halten. Dies ist von Anderen bestritten word Doyer *) hat Spallanzani's Beobachtung stätigt. Das Thier stirbt im aufgeweichten stande bei + 50°, aber nach dem Trocknen trägt es + 120° ohne das Vermögen zu verlie im Wasser wieder Leben zu bekommen. Se wenn ein Haufen von diesen Thieren bis + 140° erhitzt wird, so behalten viele davon Vermögen, in Wasser wieder Leben zu erhalt Dies wird einfach dadurch erklärt, dass das bumin in ihren Flüssigkeiten in aufgelöster Fo durch Wärme coagulirt wird, dass dasselbe a nach dem Eintrocknen stark erhitzt werden ka ohne in einen coagulirten Zustand überzugeh

Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 5 an, dass Scherer gefunden zu haben glaul dass das leimgebende Gewebe und der dar durch Kochen gebildete Leim einerlei Zusamm setzung hätten, aber dass dieser eine andere F mel habe, wie die von Mulder angegebene.

Van Goudoever **) hat eine Untersuchu vorgenommen, um die Richtigkeit der Mulde schen Formel zu beweisen. Scherer ha

*) L'Institut No 451, p. 289.

**) Scheik. Onderzoek. 3 Stuk, p. 251.

nur + 100° zum Trocknen des leimgebenden Gewebes angewandt. Als Goudoever den Leim bei + 100° trocknete, bis sich sein Gewicht nicht mehr verminderte, so verlor er 14,444 Proc. weggehendes Wasser; aber durch Trocknen bei + 120° im wasserfreier Luft verlor er nachher noch 1,41 Procent. Der hierauf analysirte Leim gab denselben Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, welchen Mulder erhalten hatte (Jahresb. 1940, S. 721).

Hierbei ist jedoch die eine und andere Bemerkung zu machen. Der Leim enthält nach Mulders Analysen 50,05 Proc. Kohlenstoff (nach C = 76,428) und 6,48 Proc. Wasserstoff. Das leimgebende Gewebe enthält nach Scherer 50,997 Proc. Kohlenstoff (C = 75,82) und 7,075 Proc. Wasserstoff, was eine Abweichung um 1 Proc. Kohlenstoff und ½ Proc. Wasserstoff ist. Wenn die Analysen gut gemacht sind, so kann der Wasserstoffgehalt keinen grösseren Fehler haben, als einige Einheiten in der zweiten Decimale. Wenn Mulder's Versuche und Formel *) nach dem richtigern Atomgewicht berechnet werden, so fallen die Resultate auf folgende Weise aus:

	Leim v. Hirschorn	Fischleim	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	49,423	50,119	13	49,942
Wasserstoff	6,477	6,644	20	6,382
Stickstoff	18,350	18,313	4	18,104
Sauerstoff	25,750	24,907	5	25,570.

Es ist klar, dass Scherer's Zahlen nicht zu dieser Zusammensetzung passen, aber sie passen auch nicht zu seiner eigenen Formel. Da man

*) Poggend. Annal. XL, 279.

glauben muss, dass Scherer's Analysen zu denen gehören, die gut ausgeführt zu nennen sind, so sind sie nach meiner Ansicht beweisend, dass das leimgebende Gewebe und der Leim nicht eine gleiche Zusammensetzung haben, und dass bei der Leimbildung eine Metamorphose des Gewebes vor sich geht.

Mulder*) hat angegeben, dass Cop unter seiner Leitung Verbrennungsversuche mit einer in kaltem Wasser ausgelaugten und bei + 125° getrockneten Hausenblase (d. h. der Haut, die durch Kochen in Hausenblasenleim verwandelt wird) gemacht und darin (C = 75,12) 51,366 Kohlenstoff und 6,71 Wasserstoff gefunden habe. Dies weicht ebenfalls, besonders im Kohlenstoffgehalt, von der Zusammensetzung des Leims ab. Aber Mulder glaubt, dass dies von den Gefässen herrühre, die sich in der Haut verzweigen, und die sich im Sieden nicht auflösen. Dies würde wohl durch Bestimmung der Quantität des Unlöslichen ausgemittelt werden können, aber da dies nach Scherer's Analyse, berechnet nach C = 75,12, im Maximum nicht mehr als 52,823 Kohlenstoff enthält, was zur Erhöhung des Kohlenstoffgehalts von 49,994 bis auf 51,366 voraussetzen würde, dass gerade die Hälfte der Haut von Gefässen ausgemacht werde, so ist dies darum sehr wenig wahrscheinlich, besonders da der unlösliche Rückstand nicht sehr bedeutend ist.

Van Goudoever hat ferner die Zusammensetzung des Leims untersucht, welcher durch anhaltendes Sieden sein Vermögen, zu gelatiniren,

---

*) Scheik. Onderzoek. 1 Stuk, 67.

verloren hat. Dadurch hat es sich ausgewiesen, dass er seine Zusammensetzung behält, aber dass er sich chemisch mit 1 Atom Wasser vereinigt, so dass er aus $C^{52}H^{82}N^{16}O^{21} = 4 (C^{13}H^{20}N^{4}O^{5}) + \dot{H}$ zusammengesetzt ist.

Die Analysen stimmen mit der Rechnung gut überein. Er vergleicht dies mit der leimreichsten von den Verbindungen mit chloriger Säure, welche Mulder untersucht hat, welche aus $4 (C^{13}H^{20}N^{4}O^{5}) + \ddot{C}l$ besteht, und welche, wenn die chlorige Säure durch ein Alkali daraus weggenommen wird, einen nicht erstarrenden Leim in der Lösung zurücklässt.

Marchand *) hat es wahrscheinlich zu machen gesucht, dass die Zusammensetzungsformel für den Leim so beschaffen sein könne, dass dieser, gleichwie das Protein, 40 Atome Kohlenstoff enthält, wenn er $C^{40}H^{62}N^{12}O^{15}$, d. h. Protein + 2 N + 3 O wäre, und aus (C = 75,0) 50,52 Kohlenstoff, 6,52 Wasserstoff, 17,69 Stickstoff und 25,27 Sauerstoff bestände, was auch mit den Proportionen in dem gerbsauren Leim vereinbar sein würde. Dies hat jedoch gegen sich 1) ½ Procent Kohlenstoff mehr, als alle Analysen des Leims gegeben haben, u. 2) dass es wohl nicht leicht angenommen werden kann, dass Protein die Bildung von Leim durch Hinzufügung von Stickstoff veranlasst, ohne dass Wasserstoff mitfolgt. Wahrscheinlicher möchte es wohl sein, dass Verbindungen, die stickstoffhaltiger wie Protein sind, aus diesen entstehen, wenn sich die

*) Journ. f. pr. Chem. XXVII, 84.

anderen Grundstoffe als Bestandtheile von neuen Verbindungen daraus abscheiden.

Leimzucker.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1842 S. 554, der verschiedenen Ansichten über die Zusammensetzung des Leimzuckers, welche von **Mulder** und **Boussingault** vertheidigt werden, so wie auch der hiernach corrigirten Analyse des Letztern, wobei ich bemerkte, dass mir sowohl die grössere Einfachheit als auch die grössere Wahrscheinlichkeit auf **Mulder's** Seite zu liegen scheine. Der letztere*) hat denselben Gegenstand wieder in Untersuchung gezogen, und beharrt bei seinen Formeln, nach von **Buijs Ballot** angestellten Analysen mit dem Leimzuckerbleioxyd, die damit vollkommen übereinstimmen, nämlich dass

Leimzucker ist . . $= C^8H^{14}N^4O^5 + 2\dot{H}$.

Verbind. d. Leimzuckers mit Metalloxyden $= C^8H^{14}N^4O^6 + 2\dot{R}$.

Leimzuckersalpetersäure $= C^8H^{14}N^4O^5 + 2\,\ddot{\ddot{N}} + 4\dot{H}$.

Leimzuckersalpetersaure Salze . . . . . $= C^8H^{14}N^4O^5 + 2\dot{R}\ddot{\ddot{N}} + 2H$,

was sich in ungleichen Sättigungsgraden so ändert, dass sich 1 Atom von der Säure mit $3\,\dot{R} + \dot{H}$ oder mit $4\,\dot{R}$ vereinigt, in welchem letzteren Falle die Verbindung wasserfrei ist.

Das ist so zu verstehen, dass die Säure aus 1 Atom wasserhaltigem Leimzucker und 2 Atomen wasserhaltiger Salpetersäure besteht $= \dot{H}^2C^8H^{14}N^4O^5 + 2\dot{H}\ddot{\ddot{N}}$. In der ersten Art von Salzen ist 1 Atom wasserhaltiger Leimzucker mit 2 Atomen wasserfreiem salpetersauren Salz verbunden, z. B.

---

*) Scheik. Onderzoek. 1 Stuk, p. 17.

$\dot{H}^2C^8H^{14}N^4O^5+2Pb\ddot{N}$. In der dritten Art ist 1 Atom wasserfreies Leimzuckermetalloxyd mit 2 Atomen ebenfalls wasserfreiem salpetersauren Metalloxyd vereinigt, z. B. $\dot{P}b^2C^8H^{14}N^4O^5+2Pb\dddot{N}$, und in der zweiten Art ist ein Atom von der ersten mit 2 Atomen von der letzten Art verbunden. Vielleicht gibt es auch Verbindungen, wo 1 Atom von jeder verbunden ist.

Leim mit Chromsäure.

Persoz*) hat gefunden, dass der Leim durch Kochen mit Schwefelsäure, zweifach chromsaurem Kali und Wasser die Bildung von reinem Kohlensäuregas, Cyanwasserstoffsäure und schwefelsaurem Ammoniak veranlasst. Der Leim würde dabei, wenn nichts anderes dadurch gebildet wird, zersetzt werden mit Hinzufügung von 16 Atomen Sauerstoff aus der Chromsäure in 1 Aequivalent Ammoniumoxyd, 1 Aequivalent Cyanwasserstoffsäure, 11 Atome Kohlensäure und 5 Atome Wasser. Aber sonderbar würde es doch sein, wenn sich dabei nicht auch Ameisensäure bildete.

Leimbereitung.

Ruthay**) hat folgende Methode angegeben, um Leim ohne Sieden aus den Hautabfällen in Gerbereien zu bereiten. Man lässt die Abfälle in Flusswasser liegen, bis sie anfangen zu riechen und wäscht sie dann gut aus, entweder in einem Sack in fliessendem Wasser oder am besten durch Stampfen, während man Wasser darüber fliessen lässt. Dann bereitet man sich eine Lösung von schwefliger Säure in Wasser, die so stark ist, dass sie 1,035 spec. Gewicht hat. 11,2 Theile von der feuchten und etwas gepressten Masse werden

*) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 53.

**) Ann. de Ch. u. Pharm. XLI, 236.

mit 2½ Th. von dieser Säure übergossen, und damit in einem bedeckten Gefässe 24 Stunden lang stehen gelassen, worauf man die Säure davon abfliessen lässt, die Masse einige Male mit neuem Wasser abwäscht, und auf's Neue 2½ Th. von der Säure darauf giesst und damit gut umrührt. Beim Oeffnen des Gefässes bemerkt man dann den Geruch nach dieser Säure. Die Masse wird nun durch gehöriges Waschen von der Säure befreit, ausgepresst, in einen Bottich gelegt, der davon zu ⅜ angefüllt wird, und den man dann mit Wasser von + 43° ganz anfüllt und bedeckt an einem warmen Orte 24 Stunden lang stehen lässt. Das dann abgezapfte Liquidum erstarrt beim Erkalten zu einer farblosen Gelatina. Auf den Rückstand wird neues Wasser von einer etwas höheren Temperatur gegossen, welches nach 24 Stunden von Neuem Gelatina liefert, und man fährt so fort, so lange sich noch etwas auflöst. Diese Gelatina soll in verschlossenen Gefässen beliebig lange Zeit aufbewahrt werden können.

Chondrin.

Mulder*) hat eine neue Untersuchung des Chondrins oder des Knorpelleims mitgetheilt und das schwefelfreie zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,12):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	49,737	16	49,703
Wasserstoff	6,680	26	6,709
Stickstoff	14,570	4	14,642
Sauerstoff	29,013	7	29,946

Mulder rechnet jedoch die Anzahl der Atome doppelt so gross, was aber nicht consequent mit

*) Scheik. Onderzoek. 1 Stuk, p. 68.

der Formel des Leims ist. Es ist klar, dass mit so grossen Analogien in den Eigenschaften auch keine zu grosse Verschiedenheit in dem Atomverhältniss verbunden sein müsse.

Das Chondringewebe enthält Schwefel, aber in so geringer Menge, dass er nur 0,38 von 1 Procent ausmacht, was Mulder als 1 Atom Schwefel auf 20 Atome Chondrin, der obigen Formel entsprechend, betrachtet, in welchem Fall er 0,41 Proc. betragen würde. Hier kann jedoch schwerlich das Ganze als mit Schwefel verbunden betrachtet werden. Wahrscheinlich ist eine Schwefelverbindung, die analog mit der ist, welche mit Protein im Haar vorausgesetzt wird, zu 1 Atom mit einer gewissen Anzahl von nicht schwefelhaltigen Chondrinatomen vereinigt.

Schröder*) hat nachher gezeigt, dass wenn man Chlor in eine Lösung von Chondrin in Wasser leitet, ein weisser Niederschlag entsteht, der beim Trocknen meergrün und hart wird, und welcher bei der Analyse aus $C^{32}H^{52}N^{8}O^{14}+Cl$, oder nach der vorhergehenden Formel aus 2 Atomen Chondrin und 1 Aequivalent Chlor zusammengesetzt gefunden wurde. Die Analyse stimmt mit dem berechneten Resultat gut überein. Das Chlor kann durch Alkali daraus abgeschieden werden, indem unverändertes Chondrin zurückbleibt. Wenn dieses Verhalten, was dem des Leims nicht ähnlich ist, indem dieser die Bildung von chloriger Säure und eine Verbindung mit dieser veranlasst, so betrachtet werden kann, dass es ein verdoppeltes Atomgewicht für das

*) Scheik. Onderzoek. 3 Stuk, p. 269.

Chondrin ausweist, so würde daraus auch wohl eine Verdoppelung des Atomgewichts für den Leim zu $C^{26}H^{40}N^{8}O^{10}$ folgen müssen. Inzwischen müssen noch andere Verbindungen aufgesucht werden, um diese Frage mit grösserer Sicherheit zu entscheiden.

Schröder fand, dass das Chondrin beim Trocknen bei + 100° nicht alles das Wasser verliert, was es enthält, und dass es, nachdem es bei + 100° getrocknet worden ist, noch 2⅛ Procent verlieren kann, wenn man es bis zu + 120° erhitzt. Daraus will er den Unterschied im Wasserstoffgehalt nach Scherer's Analyse (Jahresb. 1843, S. 570) erklären, welche bis zu 6,96 und 7,13 stieg. Inzwischen ist dies schwerlich möglich, indem es voraussetzt, dass Scherer 2⅛ Proc. Ueberschuss im Sauerstoffgehalt erhalten haben müsste. Uebrigens machte Schröder eine Analyse vom Chondrin, welche 6,61 Procent Wasserstoff gab. J. Vogel hatt 6,53 gefunden.

Marchand *) glaubt, dass die Formel für das Chondrin durch $C^{40}H^{62}N^{10}O^{17}$ gegeben werden könne, d. h. dass es eine Verbindung von 1 Atom Protein mit 5 Atomen Sauerstoff sei. Dies gibt

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	40	50,272
Wasserstoff	62	6,473
Stickstoff	10	14,810
Sauerstoff	17	28,443

Dies nähert sich besser, als die Reform des Atomgewichts vom Leim, aber es gibt doch mehr Stickstoff und weniger Wasserstoff, als der Versuch ausweist.

*) Journ. f. pr. Chem. XXVII.

Dialursaures Kali.

Liebig*) hat angegeben, dass wenn man Alloxan in Wasser auflöst und die Lösung mit einer Lösung von Cyankalium vermischt, sich nach einigen Secunden ein schwerer, krystallinischer Niederschlag absetzt, der sich kaum in Wasser auflöst, und welcher dialursaures Kali ist. Ueber die Eigenschaften dieses Salzes, oder wie dasselbe erkannt würde, ist nichts angegeben worden, was aber von um so viel grösserem Interesse gewesen wäre, da bis jetzt die Dialursäure in einem Niederschlag enthalten angenommen wird, der durch kohlensaures Ammoniak in einer mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung von Alloxantin entsteht, aber aus dem die, nach theoretischen Berechnungen angenommene Säure nicht dargestellt werden konnte.

Oxalursäure.

Wöhler**) hat beobachtet, dass eine concentrirte Lösung von Alloxan, bereitet mit Hülfe von Wärme und mit Alloxan, das in grossen Krystallen angeschossen, aber später verwittert war und bei dieser Auflösung viel Alloxantin zurückgelassen hatte, erst nach vielen Monaten eine weisse Rinde von kleinen Krystallen absetzte, die weder Alloxan noch Alloxantin, sondern Oxalursäure waren. Ausserdem enthielt die Lösung Parabansäure.

---

*) Ann. de Ch. u. Pharm. XLI, 291.

**) Privatim mitgetheilt.

